

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : A01N 25/14, 25/26	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/16105 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 23. April 1998 (23.04.98)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/05535 (22) Internationales Anmeldedatum: 8. Oktober 1997 (08.10.97) (30) Prioritätsdaten: 196 41 939.5 11. Oktober 1996 (11.10.96) DE 196 42 879.3 17. Oktober 1996 (17.10.96) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): RUNGE, Frank [DE/DE]; Burgunderstrasse 1a, D-67133 Maxdorf (DE). ZWISSLER, Georg, Konrad [DE/DE]; Holzweg 87, D-67098 Bad Dürkheim (DE). HORN, Dieter [DE/DE]; Schröderstrasse 69, D-69120 Heidelberg (DE). END, Lutz [DE/DE]; Hans-Sachs-Ring 135, D-68199 Mannheim (DE). KOBER, Reiner [DE/DE]; Im Schlittweg 20, D-67136 Fußgönheim (DE). SCHNEIDER, Karl-Heinrich [DE/DE]; Am Kelleracker 20, D-67271 Kleinkarlbach (DE). STADLER, Reinhold [DE/DE]; Gartenstrasse 18, D-67489 Kirrweiler (DE). ZIEGLER, Hans [DE/DE]; Pfalzring 91, D-67112 Mutterstadt (DE). RADEMACHER, Wilhelm [DE/DE]; Austrasse 1, D-67117 Limburgerhof (DE). SCHMIDT,	Oskar [DE/DE]; Greifengasse 15, D-67105 Schifferstadt (DE). HARRIES, Volker [DE/DE]; Immengärtenweg 29e, D-67227 Frankenthal (DE). SAUR, Reinhold [DE/DE]; Königsberger Strasse 9, D-67459 Böhl-Iggelheim (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE). (81) Bestimmungsstaaten: BR, BY, JP, RU, UA, UG, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(54) Title: SOLID PHYTOSANITARY AGENT (54) Bezeichnung: FESTES PFLANZENSCHUTZMITTEL (57) Abstract Solid phytosanitary agent, substantially comprising a) one or several predominantly amorphous solid phytosanitary agents with less than 500 mg/l water solubility at 25 °C and b) a coating layer surrounding the constituent (a). (57) Zusammenfassung Festes Pflanzenschutzmittel, bestehend im wesentlichen aus a) einem oder mehreren überwiegend amorphen, an sich festen Pflanzenschutz-Wirkstoffen mit einer Wasserlöslichkeit von weniger als 500 mg/l bei 25 °C und b) einer die Komponente (a) umgebenden Hüllschicht.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Festes Pflanzenschutzmittel

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft feste Pflanzenschutzmittel aus einem oder mehreren überwiegend amorphen, an sich festen Pflanzenschutzmitteln mit einer Wasserlöslichkeit von weniger als 500 mg/l bei 25°C und einer diese Wirkstoffe umgebenden Hüll-

10 schicht.

Weiterhin betrifft die Erfindung Verfahren zur Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwuchs, zur Bekämpfung von pflanzlichen und tierischen Schädlingen und zur Regulierung des Pflanzenwachstums

15 mit den erfindungsgemäßen Mitteln sowie ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Mittel.

Zur Herstellung von Suspensionen an sich fester Pflanzenschutz-Wirkstoffe geht man häufig von festen - beispielsweise pulver- oder granulatförmigen - Formulierungen der Pflanzenschutz-

20 Wirkstoffe aus und mischt diese mit einem geeigneten Lösungsmittel, vor allem mit Wasser. In den hierfür gebräuchlichen festen Formulierungen liegen die Pflanzenschutz-Wirkstoffe überwiegend in kristalliner Form vor.

25

Aus der EP-A 65 193 ist ein Verfahren zur Umhüllung von Carotinoiden bekannt, bei dem man das Carotinoid löst, aus dieser Lösung durch schnelles Mischen mit einer wäßrigen Lösung eines quellbaren Kolloids das Carotinoid in kolloid-disperser Form aus-

30 fällt und die erhaltene Dispersion in an sich bekannter Weise von dem Lösungsmittel und dem Dispergiermedium befreit.

Aus der US-A 5 133 908 ist bekannt, Nanopartikel - d.h. Partikel mit einem mittleren Durchmesser im Nanometer-Bereich - als Träger

35 für Wirkstoffe zu verwenden und gegebenenfalls mittels Lyophilisierung zu trocknen. Dabei erfolgt die Herstellung in einem Verfahren bei niedriger Temperatur, niedrigem Druck und bei geringem oder keinem Rühren. Hinsichtlich ihrer Stabilität und Anwendungseigenschaften können diese bekannten Produkte im Pflanzenschutz-

40 bereich noch nicht befriedigen.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, eine nanopartikuläre Formulierung für feste Pflanzenschutz-Wirkstoffe bereitzustellen, welche sich besser für die Herstellung von im

45 Pflanzenschutz verwendbaren Flüssigformulierungen eignet und ins-

2

besondere zu einer Wirkungssteigerung der derart formulierten Pflanzenschutz-Wirkstoffe führt.

Als zu verbessernde Produkteigenschaften sind zu nennen:

- 5
- die Auflösungsgeschwindigkeit und die Löslichkeit der Mittel in den landwirtschaftlich bedeutsamen Lösungsmitteln,
 - die Verringerung der Aufwandmengen der Pflanzenschutz-

10 Wirkstoffe,

 - eine verlängerte Wirkungsdauer der formulierten Pflanzenschutz-Wirkstoffe,
 - eine erhöhte Anfangswirkung des formulierten Pflanzenschutz-

15 Wirkstoffs.

Demgemäß wurde die eingangs definierten Mittel gefunden.

Ferner wurden die eingangs definierten Verfahren unter Verwendung dieser Mittel gefunden.

20

Als Pflanzenschutz-Wirkstoffe im Sinne der vorliegenden Erfindung kommen vorzugsweise solche Pflanzenschutz-Wirkstoffe oder deren Mischungen mit einer Wasserlöslichkeit von weniger als 100, und insbesondere von weniger als 10 mg/l, jeweils bei einer Temperatur von 25°C, in Betracht.

25

Die Pflanzenschutz-Wirkstoffe können gleichermaßen gegen Schädlinge und tierische Schädlinge in Landwirtschaft und Holzschutz oder gegen unerwünschten Pflanzenwuchs wirksam sein oder wachstumsregulatorischen Eigenschaften haben.

30

Im einzelnen eignen sich folgende Pflanzenschutz-Wirkstoffe oder deren Mischungen (ihre Bezeichnung entspricht - sofern nicht die rationelle chemische Nomenklatur verwendet wurde - derjenigen in "The Pesticide Manual", The British Crop Protection Council, 10th Edition, London):

35

Fungizide:

40 Dithiocarbamate und deren Derivate wie Ferridimethyldithiocarbamat, Zinkbisdimethyldithiocarbamat, Zinkethylenbisdithiocarbamat, Manganethylenbisdithiocarbamat, Mangan-Zink-ethylen-bis-dithiocarbamat, Tetramethylthiuramdisulfide, Zink-ethylenbis-dithiocarbamat-Polymer, Ammoniak-Komplex von Zink-(N,N-ethylen-bis-dithiocarbamat), Ammoniak-Komplex von Zink-(N,N'-propylen-bis-dithio-

45

carbamat), Zink-(N,N'-propylen-bis-dithiocarbamat)-Polymer, N,N'-Polypropylen-bis-(thiocarbamoyl)disulfid;

Nitroderivate wie Dinitro-(1-methylheptyl)phenylcrotonat, 2-sec.-
5 Butyl-4,6-dinitrophenyl-3,3-dimethylacrylat, 5-Nitro-iso-phthal-säure-di-iso-propylester;

heterocyclische Substanzen wie 2,4-Dichlor-6-(o-chlorani-
lino)-s-triazin, 2,3-Dicyano-1,4-dithioanthrachinon, 1-(Butylcar-
10 bamoyl)-2-benzimidazol-carbaminsäuremethylester, 2-Methoxycarbo-nylamino-benzimidazol, 2-(Furyl-(2))benzimidazol, 2-(Thiazo-lyl-(4))benzimidazol, N-(1,1,2,2-Tetrachlorethylthio)tetrahy-
drophtalimid, N-Trichlormethylthio-tetrahydrophthalimid,
N-Trichlor-methylthio-phthalimid,

15 N-Dichlorfluormethylthio-N',N'-dimethyl-N-phenyl-schwefelsäure-diamid, 5-Ethoxy-3-trichlormethyl-1,2,3-thiadiazol, 2-Rhodanme-
thylthiobenzthiazol, 1,4-Dichlor-2,5-dimethoxybenzol, 8-Hydroxy-
chinolin bzw. dessen Kupfersalz, 2,3-Dihydro-5-carboxani-
20 lido-6-methyl-1,4-oxathiin, 2-Methyl-furan-3-carbonsäureanilid,
2-Methyl-benzoesäure-anilid, N-Formyl-N-morpholin-2,2,2-trichlor-
ethylacetal, Piperazin-1,4-diylbis-(1-(2,2,2-trichlor-ethyl)for-
mamid, 2,6-Dimethyl-N-tridecyl-morpholin bzw. dessen Salze,
2,6-Dimethyl-N-cyclododecyl-morpholin bzw. dessen Salze,
25 N-[3-(p-tert.-Butylphenyl)-2-methylpropyl]-cis-2,6-dimethylmor-
pholin, 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-n-propyl-1,3-dioxolan-2-yl-
methyl]-1H-1,2,4-triazol, N-(n-Propyl)-N-(2,4,6-trichlor-pheno-
xyethyl)-N'-imidazol-yl-harnstoff, 1-(4-Chlorphenoxy)-3,3-dime-
thyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-butanon, (2-Chlorphe-
30 nyl)-(4-chlorphenyl)-5-pyrimidin-methanol, Bis-(p-chlorphe-
nyl)-3-pyridinmethanol, 1,2-Bis-(3-ethoxycarbonyl-2-thiou-
reido)benzol, 1,2-Bis-3-methoxycarbonyl-2-thioureido)benzol,
[2-(4-Chlorphenyl)ethyl]-(1,1-dimethylethyl)-1H-1,2,4-tria-
zol-1-ethanol sowie

35 verschiedene Fungizide wie 3-[3-(3,5-Dimethyl-2-oxycyclo-
hexyl)-2-hydroxyethyl]glutarimid, Hexachlorbenzol, DL-
Methyl-N-(2,6-dimethyl-phenyl)-N-furoyl(2)alaninat, N-(2,6-Di-
methylphenyl)-N-chloracetyl-D,L-2-aminobutyrolacton,
40 DL-N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-(phenylacetyl)alaninmethylester,
5-Methyl-5-vinyl-3-(3,5-dichlorphenyl)-2,4-dioxo-1,3-oxazolidin,
3-(3,5-Dichlorphenyl)-1-iso-propylcarbamoylhydantoin,
N-(3,5-Dichlorphenyl)-1,2-dimethylcyclopropan-1,2-dicarbonssäure-
imid, 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)pentyl]-1H-1,2,4-triazol, 2,4-Di-
45 fluor-a-(1H-1,2,4-triazolyl-1-methyl)benzhydrylalkohol,
1-((bis-(4-Fluorphenyl)methylsilyl)methyl)-1H-1,2,4-triazol,

Strobilurine wie Methyl-E-methoximino-[a-(o-tolyloxy)-o-tolyl]acetat, Methyl-E-2-{2-[6-(2-cyanophenoxy)pyrimidin-4-yloxy]-phenyl}-3-methoxyacrylat, Methyl-E-methoximino-[a-(2-phenoxyphenyl)]acetamid, Methyl-E-methoxi-

5 mino-[a-(2,5-dimethylphenoxy)-o-tolyl]acetamid,

Anilinopyrimidine wie N-(4,6-Dimethylpyrimidin-2-yl)anilin, N-[4-Methyl-6-(1-propinyl)pyrimidin-2-yl]anilin,

10 Phenylpyrrole wie 4-(2,2-difluor-1,3-benzodioxol-4-yl)pyrrol-3-carbonitril,

Zimtsäureamide wie 3-(4-Chlorphenyl)-3-(3,4-dimethoxyphenyl)acrylsäuremorpholid,

15

(+)-cis-1-(4-Chlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)cycloheptanol, Methyl-(E)-2-{2-[6-(2-cyanophenoxy)pyrimidin-4-yloxy]phenyl}-3-methoxyacrylat und insbesondere die Azol-Wirkstoffe N-propyl-N-[2,4,6-trichlorphenoxy]ethyl]imidazol-1-carboxamid

20

(Prochloraz), (Z)-2-(1,2,4-Triazol-1-yl-methyl)-2-(4-fluorphenyl)-3-(2-chlorphenyl)-oxiran (Epoxiconazol),

1-Butyl-1-(2,4-dichlorphenyl)-2-(1,2,4-triazol-1-yl)-ethanol (Hexaconazol), 1-[(2-Chlorphenyl)methyl]-1-(1,1-dimethyl)-2-

25

(1,2,4-triazol-1-yl)-ethanol, 1-(4-Fluorphenyl)-1-(2-fluorphenyl)-2-(1,2,4-triazol-1-yl)ethanol (Flutriafol),

(RS)-4-(4-Chlorphenyl)-2-phenyl-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl-methyl)-butyronitril, 1-[(2 RS, 4 RS; 2 RS, 4 SR)-4-Brom-2-(2,4-dichlorphenyl)-tetrahydrofurfuryl]-1H-1,2,4-triazol,

30

(RS)-2,2-Dimethyl-3-(2-chlorbenzyl)-4-(1H-1,2,4-tri-

azol-1-yl)-butan-3-ol, Bitertanol, Triadimefon, Triadimenol, Bromuconazol, Cyproconazol, Difenoconazol, Diniconazol, Imibenconazol, Propiconazol, Flusilazol, Tebuconazol, Imazalil, Penconazol, Tetraconazol, Metconazol, Fluquinconazol, Fenbuconazol, Triticonazol.

35

Bevorzugt werden als Azol-Wirkstoffe Prochloraz, Epoxiconazol, Hexaconazol, Cyproconazol, Difenoconazol, Propiconazol, Flusilazol, Diniconazol, Triticonazol und Tebuconazol, wobei Epoxiconazol mit besonderem Vorteil verwendet wird.

40

Die Wirkstoffe können auch in Form ihrer Salze oder Metallkomplexe vorliegen. Auch diese Mischungen werden von der Erfindung umfaßt.

45

Die Salze werden hergestellt durch Umsetzung mit Säuren, z.B. Halogenwasserstoffsäuren wie Fluorwasserstoffsäure, Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure oder Jodwasserstoffsäure oder

5

Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure oder organischen Säuren wie Essigsäure, Trifluoressigsäure, Trichloressigsäure, Propionsäure, Glycolsäure, Milchsäure, Bernsteinsäure, Zitronensäure, Benzoessäure, Zimtsäure, Oxalsäure, Ameisensäure, Benzolsulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure, Methansulfonsäure, Salicylsäure, p-Aminosalicylsäure oder 1,2-Naphthalindisulfonsäure.

Metallkomplexe können wahlweise nur eine Komponente (a) oder eine Komponente (b) oder auch mehrere Komponenten (a) oder (b) enthalten. Es lassen sich auch Metallkomplexe herstellen, die beide Komponenten (a) und (b) miteinander in einem gemischten Komplex enthalten.

Metallkomplexe werden hergestellt aus dem zugrundeliegenden organischen Molekül und einem anorganischen oder organischen Metallsalz, beispielsweise den Halogeniden, Nitraten, Sulfaten, Phosphaten, Acetaten, Trifluoracetaten, Trichloracetaten, Propionaten, Tartraten, Sulfonaten, Salicylaten, Benzoaten der Metalle der zweiten Hauptgruppe wie Calcium und Magnesium und der dritten und vierten Hauptgruppe wie Aluminium, Zinn oder Blei sowie der ersten bis achten Nebengruppe wie Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Zink. Bevorzugt sind die Nebengruppen-Elemente der 4. Periode und insbesondere Kupfer. Die Metalle können dabei in den verschiedenen ihnen zukommenden Wertigkeiten vorliegen. Die Metallkomplexe können einen oder mehrere organische Molekülanteile als Liganden enthalten.

Als herbizide Wirkstoffe seien erwähnt:

30 Thiadiazole :

Bromobutide, dimepiperate, diphenamid, etobenzanid (benzchlo-met), flamprop-methyl, isoxaben, naptalame, pronamid (propyza-mid), propanil,

35 Anilide:

anilofos, mefenacet

2,4-D, 2,4-DB, clomeprop, dichlorprop, dichlorprop-P, fluroxy-pyr, MCPB, napropamide, napropanilide, triclopyr,

40

Bleacher:

diflufenican, fluorchloridone, flupoxam, fluridone, pyrazolate, sulcotrione (chlormesulone),

45

Carbamate:

- butylate, chlorpropham, cycloate, desmedipham, EPTC, esprocarb, molinate, orbencarb, pebulate, phenmedipham, propham, prosulfo-
carb, pyributicarb, thiobencarb (benthiocarb), thiocarbazil,
5 triallate, vernolate,

Chinolinsäuren:

quinclorac, quinmerac,

10 Chloracetanilide:

acetochlor, alachlor, butachlor, butenachlor, metazachlor,
metolachlor, pretilachlor, thenylchlor,

Cyclohexenone:

- 15 alloxymid, clethodim, cycloxydim, sethoxydim, tralkoxydim,

Dihydrobenzofuran:

ethofumesate,

20 Dihydrofuran-3-on:

flurtamone,

Dinitroaniline:

- benefin, butralin, dinitramin, ethalfluralin, fluchloralin,
25 oryzalin, pendimethalin, prodiamine, trifluralin,

Dinitrophenole:

bromofenoxim, dinoterb, DNOC,

30 Diphenylether:

acifluorfen-sodium, aclonifen, bifenox, chlornitrofen (CNP),
ethoxyfen, fluoroglycofen-ethyl, fomesafen, lactofen, oxyfluor-
fen,

35 Harnstoff:

chlorbromuron, chlortoluron, cumyluron, dibenzyluron, dimefuron,
diuron, dymron, fluometuron, isoproturon, linuron, methabenzthia-
zuron, metobenzuron, neburon, siduron,

40 Imidazolinone:

imazaquin,

Oxadiazole:

oxadiargyl, oxadiazon,

45

Oxiran:

tridiphane,

Phenole:

bromoxynil, ioxynil

Phenoxyphenoxypropionsäureester:

clodinafop, cyhalofop-butyl, diclofop-methyl, fenoxaprop-ethyl,

- 5 fenoxaprop-p-ethyl, fenthiapropethyl, fluazifop-butyl, fluazifop-p-butyl, haloxyfop-ethoxyethyl, haloxyfop-methyl, haloxyfop-p-methyl, isoxapyrifop, propaquizafop, quizalofop-ethyl, quizalofop-p-ethyl, quizalofop-tefuryl

10 Phenylpropionsäure:

chlorophenprop-methyl,

ppi:

benzofenap, flumiclorac-pentyl, sulfentrazone,

15

Pyridazine:

chloridazon, norflurazon, pyridate,

Pyridincarbonsäuren:

- 20 dithiopyr, picloram, thiazopyr,

Pirimidylether:

pyrithiobac-säure, KIH-6127,

25 Sulfonamide:

flumetsulam, metosulam,

Sulfonylharnstoffe:

amidosulfuron, azimsulfuron, bensulfuron-methyl, chlorimuron-

- 30 ethyl, chlorsulfuron, cinosulfuron, cyclosulfamuron, ethametsulfuron methyl, flazasulfuron, halosulfuron-methyl, imazosulfuron, primisulfuron, prosulfuron, pyrazosulfuron-ethyl, rimsulfuron, sulfometuron-methyl, thifensulfuron-methyl, triasulfuron, triflurosulfuron-methyl,

35

Triazine:

ametryn, atrazin, cyanazine, dimethamethryn, prometryn, propazine, simazin, simetryn, terbumeton, terbutryn, terbutylazin, trietazin,

40

Triazolcarboxamid:

triazofenamid,

Uracil:

- 45 lenacil,

Verschiedene:

benazolin, benfuresate, bensulide, butamifos, chlorthal-dimethyl (DCPA), cinmethylin, dichlobenil, fluorbentranil, mefluidide, piperophos

5

Geeignete insektizide und akarizide Pflanzenschutz-Wirkstoffe sind:

- Cyanophosphate wie Sulprofos, Chlorpyrifos, Phosalone, Pirimi-
10 phos-methyl, Fenitrothion, Phosmet, Azinophos-methyl, Profenofos und Methidathion; Carbamate wie Carbosulfan, Fenoxycarb, Thiocarb und Carbaryl; Pyrethroide wie Deltamethrin, Ethofenprox, Fluvalinate, Esfenvalerate, Beta-Cyfluthrin, Cypermethrin, L.-Cyhalothrin, Cycloprothrin, Bifenthin, Tralomethrin; Sonstige Insek-
15 tizide wie Chlorfenapyr, Amitraz, Endosulfan, Bensulfap, Fipronil und Pyridafenthion; Juvenoiden wie Flucycloxuron, Teflubenzuron, Hexaflumuron, Lufenuron, Diflubenzuron, Teufenozide und Fenoxycarb; Akarizide wie Fenbutatin-oxide, Pyridaben, Fenpyroximate, Fenazaquin, Dicofol, Cyhexatin und Tebufenpyrad.

20

Bevorzugte Pflanzenschutz-Wirkstoffe sind BAS 480 F (common name: Epoxiconazol), BAS 490 F (common name: Kresoxim-methyl), Chloridazon und N-(((4-methoxy-6-(trifluormethyl)-1,3,5-triazin-2-yl)amino)carbonyl)-2-(trifluormethyl)benzolsulfonamid.

25

Besonders bevorzugte Pflanzenschutz-Wirkstoffe sind N-(1-Ethylpropyl)-3,4-dimethyl-2,6-dinitroanilin (Pendimethalin) und Chlorpyrifos.

- 30 In den erfindungsgemäßen Mitteln können mehrere Pflanzenschutz-Wirkstoffe - auch unterschiedlicher Indikation - nebeneinander vorliegen.

- Den Pflanzenschutz-Wirkstoff setzt man vorzugsweise bei der Herstellung der Mittel entweder als solchen ein oder man kann ihn
35 daneben auch aus einem seiner Salze freisetzen oder vorzugsweise als solchen einsetzen.

- Die verwendeten Pflanzenschutz-Wirkstoffe weisen in aller Regel
40 eine Reinheit von 90 bis 100, vorzugsweise von 95 bis 100 % (nach NMR-Spektrum) auf.

- Die vorstehend genannten Pflanzenschutz-Wirkstoffe liegen in den erfindungsgemäßen Mitteln in einem überwiegend amorphen Zustand
45 vor. "Überwiegend amorph" bedeutet dabei, daß mehr als die Hälfte, vorzugsweise mehr als 70 % des Pflanzenschutz-Wirkstoffs

in den erfindungsgemäßen Mitteln röntgenamorph sind wie sich mittels Röntgenstrukturanalyse zeigen ließ.

Umgekehrt kann der Grad der Kristallinität der Pflanzenschutz-
5 Wirkstoffe in den erfindungsgemäßen Mitteln mit an sich bekannten Methoden wie der Röntgenweitwinkelstreuung (vgl. H.P. Klug, L.E. Alexander, "X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials", John Wiley, New York, 1959) oder der Differential Scanning Calorimetry (DSC) verlässlich ermittelt werden
10 (vgl. P.J. Haines, "Thermal Methods of Analysis", Blackie Academic & Professional, Chapman & Hall, London, 1995).

Den Pflanzenschutz-Wirkstoffen können noch weitere im Pflanzenschutz übliche Formulierungszusätze beigegeben werden, welche die
15 Löslichkeit des Pflanzenschutz-Wirkstoffs nicht über einen Wert von 500 mg/l erhöhen oder die Kristallisation des überwiegend amorphen Pflanzenschutz-Wirkstoffs auslösen oder fördern.

Bei den üblichen Formulierungszusätzen kommen vor allem Stabilisatoren und Weichmacher in Betracht.
20

Die Stabilisatoren haben im allgemeinen von Fall zu Fall eine oder mehrere der folgenden Aufgaben:

- 25 - sie sollen den amorphen Zustand der Pflanzenschutz-Wirkstoffe in den erfindungsgemäßen Mitteln stabilisieren,
- sie sollen verhindern, daß die in einem flüssigen Medium dispergierten Pflanzenschutz-Wirkstoffteilchen auf Kosten anderer Teilchen - kristallin - aufwachsen, was eine unerwünschte
30 Sedimentierung der vergrößerten Teilchen zur Folge haben kann und
- sie sollen die Größe der erzeugten Teilchen steuern.

35 Als Stabilisatoren kommen gleichermaßen niedermolekulare Stoffe und polymere Stoffe und deren Mischungen in Betracht.

Bevorzugte niedermolekulare Stabilisatoren sind Mono- und Diglyceride, Ester von Monoglyceriden mit Essigsäure, Zitronensäure,
40 Milchsäure oder Diacetylweinsäure, Alkylglucoside, Sorbitanfettsäureester, Propylenglycolfettsäureester, Stearoyl-2-lactylate, Lecitin, Fettsäurederivate von Harnstoffen und Urethanen wie Dioleylharnstoff und N-Oleyloleylurethan. Insbesondere eignen
45 sich Ascorbylpalmitat und Fettsäurecarbonate wie Dioleylcarbonat.

10

Bevorzugte polymere Stabilisatoren sind Polyglycerinfettsäureester und Homo- und Copolymere auf Basis folgender Monomeren: Ethylenoxid, Propylenoxid, Acrylsäure, Maleinsäureanhydrid, Methylacrylat, Ethylacrylat, tert.-Butylacrylat, Methacrylsäure, Styrol, Isobuten, Milchsäure, N-Vinyl-2-pyrrolidon, Vinylacetat, Vinylacrylat, α -Asparaginsäure und β -Asparaginsäure.

Insbesondere sind als polymere Stabilisatoren bevorzugt:

- 10 - Homopolymere aus Vinylpyrrolidon, Acrylsäure oder Milchsäure und
- Copolymere aus Styrol und Acrylsäure; Acrylsäure und Methacrylsäure; Vinylacrylat und Vinylacetat; α - und β -Asparaginsäure; Vinylpyrrolid-2-on und Vinylacetat; Methylacrylat; 15 Ethylacrylat und tert.-Butylacrylat; Ethylenoxid und Propylenoxid; Isobuten und Maleinsäureanhydrid.

Ganz besonders bevorzugte polymere Stabilisatoren sind Styrol-Acrylsäure-Copolymere mit 40 bis 80 mol-% Styrol und 60 bis 20 mol-% Acrylsäure, vor allem mit 50 bis 70 mol-% Styrol und 50 bis 30 mol-% Acrylsäure.

Der Anteil der Stabilisatoren an den erfindungsgemäßen Mitteln liegt in der Regel bei 0 bis 30 und vor allem bei 0 bis 10 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffanteil der erfindungsgemäßen Pflanzenschutzmittel.

Die Weichmacher sind fast ausschließlich in der Hülle der erfindungsgemäßen Mittel enthalten.

Die Weichmacher haben insbesondere die Funktion, die mechanischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Mittel zu verbessern. Geeignete Weichmacher sind z.B. Zucker oder Zuckeralkohole wie Saccharose, Glukose, Lactose, Invertzucker, Sorbit, Mannit oder Glycerin.

Der Anteil der Weichmacher in den erfindungsgemäßen Mitteln liegt normalerweise bei 0 bis 70 Gew.-% bezogen auf den Feststoffanteil der erfindungsgemäßen Pflanzenschutzmittel.

Der Anteil der vorstehend genannten weiteren Formulierungszusätze in den erfindungsgemäßen Mitteln liegt in der Summe in der Regel bei 20 bis 80 Gew.-% und ist naturgemäß abhängig vom jeweiligen Pflanzenschutz-Wirkstoff.

11

Bei der späteren Verwendung der Mittel im Pflanzenschutz zur Herstellung von Spritzbrühen hat die Hüllschicht vor allem die Aufgabe, die umhüllten Partikel in der Spritzbrühe gegen Zusammenlagerung zu stabilisieren und damit die Sedimentierung zu unterdrücken.

Dieser Effekt beruht vermutlich darauf,

- 10 - daß die Hüllschicht zu einer gleichartigen elektrischen Aufladung oder - bei Verwendung eines salzförmigen Pflanzenschutz-Wirkstoffs - einer Ladungsverstärkung oder Umladung der Partikel führt. Die gleichartig elektrisch geladenen Teilchen stoßen sich dann ab (elektrostatische Stabilisierung),
- 15 - daß die umhüllten Partikel räumlich voneinander getrennt gehalten werden (sterische Stabilisierung) und/oder
- 20 - daß die Hüllschicht weiterhin das Anwachsen der Teilchen durch Ostwald-Reifung verlangsamt bzw. unterdrückt (vgl. T.F. Tadros, "Surfactants in Agrochemicals", Surfactant Science Series, Volume 54, Marcel Dekker, New York, 1995).

Als Materialien für die Hüllschicht eignen sich grenzflächen- oder oberflächenaktive polymere Kolloide oder derartige, gegebenenfalls oligomere, amphiphile Verbindungen oder Gemische dieser Kolloide und amphiphilen Verbindungen.

Vorzugsweise verwendet man als derartige polymere Kolloide für die Hüllschicht Biopolymere und modifizierte Biopolymere wie 30 Schweine-, Rinder- oder Fisch-Gelatine, z.B. Gelatine B 100 Bloom (Fa. Stoess, Eberbach, Deutschland) und Gelita Sol® P (Fa. Stoess, dto.), Pektin, Chitosan, Stärke, Dextrin, Gummiarabicum, Kasein, Kaseinat, Methylcellulose, Carboxymethylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Alginate und Ligninderivate wie Ligninsulfonat. 35

Weiter geeignet sind synthetische anionische, kationische und neutrale Polymere wie Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, 40 Polyacrylsäure, Polycarboxylate, Polyethylenglykole, Maleinsäureanhydrid-Isobuten-Copolymere, Vinylpyrrolidon-Vinylacetat-Copolymere, Naphthalinsulfonsäurekondensate (z.B. CAS-Nr. 9017-33-8, 9069-80-1, 9084-06-4, 9008-63-3, 108171-28-4, 86352-09-2) und Phenolsulfonsäurekondensate (z.B. CAS-Nr. 52277-29-9, 102980-04-1) sowie Polyethylenimin, Polyvinylamin, 45 Polyvinylformamid und teilhydrolysiertes Polyvinylformamid.

12

Bevorzugte als Hüllmaterial geeignete amphiphile Verbindungen sind folgende Tenside oder vorzugsweise deren Gemische, in welchen die Alkylketten linear oder verzweigt sein können und welche Alkylketten von im allgemeinen zwischen 8 und 20 Kohlenstoffatomen aufweisen:

1. Anionische Tenside

- Seifen (Alkali/Erdalkali/Ammoniumsalze der Fettsäuren),
z.B. Kaliumstearat
- Alkylsulfate
- Alkylethersulfate
- Alkyl/isoalkylsulfonate
- Alkylbenzolsulfonat, z.B. Na-Dodecylbenzolsulfonat
- Alkylnaphthalinsulfonate
- Alkylmethylestersulfonate
- Acylglutamate
- Alkylbernsteinsäureestersulfonate
- Mono/Diphosphorsäurealkylester
- Sarkosinate, z.B. Na-Lauroylsarkosinat
- Taurate

2. Kationische Tenside

- Alkyltrimethylammonium-Halogenide/Alkylsulfate
- Alkylpyridinium-Halogenide
- Dialkyldimethylammonium-Halogenide/Alkylsulfate

3. Nichtionische Tenside

- Alkoxylierte tierische/pflanzliche Fette und Öle, z.B. Maisölethoxylate, Rizinusölethoxylate, Talgfettethoxylate
- Glycerinester, z.B. Glycerinmonostearat
- Fettalkoholalkoxylate und Oxoalkoholalkoxylate
- Fettsäurealkoxylate, z.B. Ölsäureethoxylate
- Alkylphenolalkoxylate, z.B. Isononylphenolethoxylate
- Fettaminalkoxylate
- Fettsäureamidalkoxylate
- Zuckertenside, z.B. Sorbitanfettsäureester (Sorbitanmonooleat, Sorbitantristearat), Polyoxyethylensorbitanfettsäureester, Alkylpolyglycoside, N-Alkylgluconamide
- Alkylmethylsulfoxide
- Alkyldimethylphosphinoxide, z.B. Tetradecyldimethylphosphinoxid

4. Zwitterionische Tenside

- Sulfobetaine
- Carboxybetaine

5 - Alkyldimethylaminoxide, z.B. Tetradecyldimethylaminoxid

5. Polymertenside

- Di- Tri- und Multi-Blockpolymere vom Typ (AB)_x-, ABA und BAB, z.B. Polyethylenoxid-block-polypropylenoxid, Polystyrol-block-polyethylenoxid
- AB-Kammpolymere, z.B. Polymeth/acrylat-comb-polyethylenoxid

15 6. Andere

- Perfluortenside
- Silicontenside
- Phospholipide, z.B. Lecithin
- 20 - Aminosäuretenside, z.B. N-Lauroylglutamat.

Die erfindungsgemäßen Mittel haben typischerweise folgende Zusammensetzung:

- 25 0,5-75 Gew.-% Pflanzenschutz-Wirkstoff
- 0-30 Gew.-% Stabilisator
- 0-70 Gew.-% Weichmacher
- 10-70 Gew.-% Hüllmaterial

30 Bevorzugt sind Mittel der folgenden Zusammensetzung:

- 5-50 Gew.-% Pflanzenschutz-Wirkstoff
- 0-20 Gew.-% Stabilisator
- 20-70 Gew.-% Weichmacher
- 35 10-60 Gew.-% Hüllmaterial

Besonders bevorzugt sind Mittel der folgenden Zusammensetzung:

- 10-40 Gew.-% Pflanzenschutz-Wirkstoff
- 40 0-10 Gew.-% Stabilisator
- 20-50 Gew.-% Weichmacher
- 10-50 Gew.-% Hüllmaterial

Die Herstellung des erfindungsgemäßen Mittels erfolgt so, daß man
 45 eine flüssige Formulierung des Pflanzenschutz-Wirkstoffs mit
 einer flüssigen Formulierung eines Hüllmaterials mischt und den

derart erhaltenen umhüllten Pflanzenschutz-Wirkstoff in an sich bekannter Weise weitgehend trocknet.

Der Pflanzenschutz-Wirkstoff oder sein Salz wird mittels eines
5 Lösungsmittels in eine flüssige Formulierung überführt. Unter
"Lösungsmittel" werden Wasser, mit Wasser mischbare organische
Lösungsmittel, Gemische aus Wasser und den organischen Lösungs-
mitteln und Gemische der organischen Lösungsmittel verstanden.
Das auf diesem Weg erhältliche flüssige Produkt ist in der Regel
10 eine molekulardisperse Lösung des Pflanzenschutz-Wirkstoffs.

Geeignete organische, mit Wasser mischbare Lösungsmittel sind
solche, welche flüchtig und thermisch stabil sind und nur Kohlen-
stoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthalten. Zweckmäßigerweise
15 sind sie zu mindestens 10 % mit Wasser mischbar und weisen einen
Siedepunkt von unter 200 °C auf und/oder haben weniger als 10
Kohlenstoffatome. Bevorzugt sind derartige Alkohole, Ether,
Ester, Ketone und Acetale. Insbesondere verwendet man Ethanol,
n-Propanol, Isopropanol, 1,2-Butandiol-1-methylether, 1,2-Propan-
20 diol-1-n-propylether oder Aceton.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Ver-
fahrens wird die molekular-disperse Lösung der Pflanzenschutz-
Wirkstoffe so hergestellt, daß man den Wirkstoff zunächst in dem
25 gewünschtenfalls zuvor erhitzten, mit Wasser mischbaren organi-
schen Lösungsmitteln gegebenenfalls unter Druck löst.

Die molekular-disperse Lösung des Pflanzenschutz-Wirkstoffs wird
durch das turbulente Vermischen mit der flüssigen Formulierung
30 des Hüllmaterials (im folgenden "Dispergierlösung" genannt) in
eine kolloidal stabile Dispersion (Mikronisat) umhüllter Teilchen
des weitgehend amorphen Pflanzenschutz-Wirkstoffs überführt.

Der Anteil des Hüllmaterials in der Dispergierlösung beträgt
35 normalerweise 0,5 bis 10 und vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-%. Bezogen
auf das Gewicht des Pflanzenschutz-Wirkstoffs setzt man in der
Regel die 0,1- bis 10-fache Menge an Hüllmaterial ein.

Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens
40 besteht darin, daß das Hüllmaterial in der Dispergierlösung stets
im Überschuß vorliegt.

Um beim Mischvorgang möglichst kleine Teilchen zu erzielen,
erzeugt man zweckmäßigerweise in der Mischkammer eine heftige
45 Turbulenz, indem man die Wirkstofflösung und die Dispergierlösung
mit mechanischen Hilfsmitteln rührt oder schüttelt oder insbeson-

15

dere, indem man diese beiden Komponenten mit hartem Strahl in eine Mischkammer einspritzt.

Eine geeignete Vorrichtung mit Mischkammer zeigt die Figur 1.

5

Im Gefäß (1) wird eine Suspension des Pflanzenschutz-Wirkstoffs in dem ausgewählten Lösungsmittel, in Konzentrationen von 0,1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Mischung, gegebenenfalls unter Zusatz von 0,1 bis 30 Gew.-% an Stabilisatoren, vorgelegt. Gefäß (2)

- 10 enthält das Lösungsmittel ohne Beimischung des Pflanzenschutz-Wirkstoffs. Über die Pumpen (3) bzw. (4) werden die Wirkstoff-Suspensionen und das Lösungsmittel der Mischkammer (6) zugeführt, wobei das Mischungsverhältnis durch Wahl der jeweiligen Förderleistung der Pumpen vorgegeben werden kann und so gewählt wird, 15 daß je nach Lösungsmittel und Verweilzeit eine Wirkstoff-Konzentration in der Mischkammer von 0,02 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die Lösung, entsteht. Das Mischkammervolumen (6) ist so bemessen, daß bei der gewählten Förderleistung der Pumpen (3) und (4) die Verweilzeit in (6) vorzugsweise weniger als 10 Sekunden beträgt.

20

Das Lösungsmittel wird vor Eintritt in die Mischkammer über den Wärmetauscher (5) auf die gewünschte Temperatur gebracht. Durch turbulente Mischung in (6) erfolgt im Temperaturbereich 20 bis 240 °C die Lösung des Wirkstoffes und die erhaltene Lösung tritt 25 in die zweite Mischkammer (7) ein, in der durch Zumischen der Dispergierlösung über die Pumpe (9) die Ausfällung des Wirkstoffs in kolloiddisperser Form erfolgt. Die feinteilige Wirkstoffdispersion wird über das Überdruckventil (10) ausgetragen und dem Vorratsgefäß (11) zugeführt.

30

Bei Einstellung des Überdruckventils (10) auf Drücke oberhalb 1 bar können in dem Verfahren Lösungsmittel bei Temperaturen oberhalb ihres Siedepunktes (bei Normaldruck) verwendet werden.

- 35 Im Falle von lösungsmittellöslichen Pflanzenschutz-Wirkstoffen kann bereits im Gefäß (1) eine molekulardisperse Lösung entstehen. Diese Lösung kann auch direkt in Kammer (7) gepumpt werden.

- Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erhält man in der Regel ein 40 kolloid-disperses flüssiges Produkt, welches normalerweise zu 40 bis 99,5 und vor allem zu 60 bis 95 Gew.-% aus Wasser und/oder einem oder mehreren mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmitteln besteht.

45

16

Die mittlere Teilchengröße in diesem kolloid-dispersen Produkt liegt in der Regel zwischen 0,05 und 1,5, und meist zwischen 0,1 und 1 μm (gemessen mittels dynamischer Lichtstreuung nach B. Chu, "Laser Light Scattering", Academic Press, New York, 1974).

- 5 Aus dem kolloid-dispersen Zwischenprodukt können die Lösungsmittel in Abhängigkeit vom Siedepunkt in an sich bekannter Weise, z.B. durch Destillation, gegebenenfalls unter vermindertem Druck, oder durch Extraktion entfernt werden. Weiterhin sind Membranfiltration und Gefriertrocknung (Lyophilisierung) möglich. Vorzugs-
10 weise bedient man sich jedoch hierzu, gegebenenfalls nach Aufkonzentration (Fallfilmverdampfer) der Sprühgranulation und insbesondere der Sprühtrocknung und des Doppelemulsionsverfahrens.

- Das auf diese Weise erhältliche Trockenpulver weist normalerweise
15 einen Lösungsmittel-Restgehalt von 1 bis 1000, zumeist jedoch von 5 bis 100 ppm auf. Der Wasser-Restgehalt liegt normalerweise bei 0,01 bis 10, zumeist bei 0,1 bis 6 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse an Trockenpulver.

- 20 Im Trockenpulver liegen in Abhängigkeit vor allem von Hüllmaterial und Trocknungsbedingungen Agglomerate von Nanopartikeln vor.

- Um den Zerfall solcher Agglomerate beim Dispergieren des Trockenpulver vor der Anwendung zu unterstützen, kann dem kolloiddispersen Produkt nach der Mischstufe vorteilhafterweise vor dem Trocknen noch ein Sprühhilfsmittel wie Lactose oder Polyvinylpyrrolid-2-on zugegeben werden.
25

- In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens, die auch für sich allein besonders vorteilhaft ist, wird
30 die Herstellung der Wirkstofflösung in Gegenwart eines der vorstehend genannten Stabilisatoren durchgeführt. Ganz besonders bevorzugt sind hierbei Ascorbylpalmitat und Copolymere aus Acrylsäure und Styrol.

- 35 Das derart erhältliche Trockenpulver liefert beim Dispergieren in Wasser normalerweise wieder eine feindisperse Spritzbrühe mit nanopartikulärer Verteilung der Pflanzenschutz-Wirkstoffe.

- 40 Weitere Einzelheiten des Herstellverfahrens für das Trockenpulver sind dem Fachmann im übrigen geläufig und bedürfen daher keiner weiteren Erläuterung (vgl. EP-A 65 193 und EP-A 641 596).

- Der mittlere Durchmesser der redispergierten Nanopartikel (Hydro-
45 sol) beträgt vorzugsweise 0,05 bis 2, vor allem 0,05 bis 1 und insbesondere 0,1 bis 0,8 μm .

17

Das Trockenpulver kann in üblichen Behältnissen, vor allem Flaschen, Kanistern oder aus chemikalienbeständigen Kunststoffen hergestellten Beuteln zum Anwender gelangen. Besonders vorteilhaft ist der Gebrauch von wasserlöslichen Behältnissen und hierunter vor allem von wasserlöslichen Folienbeuteln, insbesondere auf Basis von Polyvinylalkohol.

Die erfindungsgemäßen Mittel werden vor ihrem Gebrauch vom Anwender, in der Regel dem Landwirt, in an sich bekannter Weise mit Wasser zu den gebrauchsfertigen Spritzbrühen verarbeitet.

Die Spritzbrühen enthalten normalerweise 0,0001 bis 20, vorzugsweise 0,001 bis 10 und insbesondere 0,01 bis 1 Gew.-% des Pflanzenschutz-Wirkstoffs.

15

Die Applikation der Spritzbrühen kann in an sich bekannter Weise, vor allem durch Versprühen etwa mit einer fahrbaren Spritzmaschine anhand feinstverteilender Düsen erfolgen. Die hierfür weiterhin gebräuchlichen Geräte und Arbeitstechniken sind dem Fachmann bekannt.

Im folgenden wird die Applikation von Mitteln, welche einen herbiziden Pflanzenschutz-Wirkstoff enthalten, erläutert. Sinngemäß gelten diese Ausführungen auch für Pflanzenschutz-Wirkstoffe anderer Indikationen.

Die erfindungsgemäßen Aufbereitungen von Wirkstoffen eignen sich als Herbizide und Wachstumsregulatoren.

Als herbizide Mittel bekämpfen sie unerwünschten Pflanzenwuchs auf Nichtkulturflächen sehr gut, besonders bei hohen Aufwandsmengen. In Kulturen wie Weizen, Reis, Mais, Soja und Baumwolle wirken sie gegen Unkräuter und Schadgräser, ohne die Kulturpflanzen nennenswert zu schädigen. Dieser Effekt tritt vor allem bei niedrigen Aufwandsmengen auf.

In Abhängigkeit von der jeweiligen Applikationsmethode können die Mittel noch in einer weiteren Zahl von Kulturpflanzen zur Beseitigung unerwünschter Pflanzen eingesetzt werden. In Betracht kommen beispielsweise folgende Kulturen:

Allium cepa, Ananas comosus, Arachis hypogaea, Asparagus officinalis, Beta vulgaris spp. altissima, Beta vulgaris spp. rapa, Brassica napus var. napus, Brassica napus var. napobrassica, Brassica rapa var. silvestris, Camellia sinensis, Carthamus tinctorius, Carya illinoensis, Citrus limon, Citrus sinensis, Coffea arabica (Coffea canephora, Coffea liberica), Cucumis sativus, Cynodon dactylon, Daucus carota, Elaeis guineensis, Fragaria ve-

18

sca, Glycine max, Gossypium hirsutum, (Gossypium arboreum, Gossypium herbaceum, Gossypium vitifolium), Helianthus annuus, Hevea brasiliensis, Hordeum vulgare, Humulus lupulus, Ipomoea batatas, Juglans regia, Lens culinaris, Linum usitatissimum, Lycopersicon
5 lycopersicum, Malus spp., Manihot esculenta, Medicago sativa, Musa spp., Nicotiana tabacum (N.rustica), Olea europaea, Oryza sativa, Phaseolus lunatus, Phaseolus vulgaris, Picea abies, Pinus spp., Pisum sativum, Prunus avium, Prunus persica, Pyrus communis, Ribes sylestre, Ricinus communis, Saccharum officinarum,
10 Secale cereale, Solanum tuberosum, Sorghum bicolor (s. vulgare), Theobroma cacao, Trifolium pratense, Triticum aestivum, Triticum durum, Vicia faba, Vitis vinifera, Zea mays.

Darüber hinaus können die herbizide Mittel auch in Kulturen, die
15 durch Züchtung einschließlich gentechnischer Methoden gegen die Wirkung von Herbiziden tolerant sind, als Herbizide verwandt werden.

Unerwünschte Pflanzen sind beispielsweise: Hühnerhirse (Echinochloa crus-galli), Brachiaria plantaginea, Ischaemum rugosum, Lep-
20 tochloa dubia, Zurückgekrümmter Fuchsschwanz (Amaranthus retroflexus), Weißer Gänsefuß (Chenopodium album), Klebkraut (Galium aparine), Schwarzer Nachtschatten (Solanum nigrum), Ackerfuchsschwanz (Alopecurus myosuroides), Wind-Hafer (Avena fatua), Wehrlose Trespe (Bromus inermis), Einjähriges Rispengras (Poa annua),
25 Borstenhirse (Setaria faberii), (Ausfall-)Weizen (Triticum aestivum), (Ausfall-)Mais (Zea mays).

Die Applikation der herbiziden Mittel bzw. der Wirkstoffe kann im
30 Vorauf- oder im Nachaufverfahren erfolgen. Sind die Wirkstoffe für gewisse Kulturpflanzen weniger verträglich, so können Ausbringungstechniken angewandt werden, bei welchen die herbiziden Mittel mit Hilfe der Spritzgeräte so gespritzt werden, daß die Blätter der empfindlichen Kulturpflanzen nach Möglichkeit
35 nicht getroffen werden, während die Wirkstoffe auf die Blätter darunter wachsender unerwünschter Pflanzen oder die unbedeckte Bodenfläche gelangen (post-directed, lay-by).

Die herbiziden Mittel können beispielsweise in Form von direkt
40 versprühbaren wäßrigen Suspensionen, auch hochprozentigen wäßrigen, öligen oder sonstigen Suspensionen, Pasten, Stäubemitteln, Streumitteln oder Granulaten durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Gießen angewendet werden. Die Anwendungsformen richten sich nach den Verwendungszwecken; sie sollten in jedem Fall möglichst die feinste Verteilung der erfindungsge-
45 mäßen Wirkstoffe gewährleisten.

19

Die erfindungsgemäßen herbiziden Mittel können zur Verbreiterung des Wirkungsspektrums und zur Erzielung synergistischer Effekte mit zahlreichen Vertretern anderer herbizider Wirkstoffgruppen gemischt und gemeinsam ausgebracht werden. Beispielsweise kommen
5 als Mischungspartner 1,2,4-Thiadiazole, 1,3,4-Thiadiazole, Amide, Aminophosphorsäure und deren Derivate, Aminotriazole, Anilide, (Het)-Aryloxyalkansäure und deren Derivate, Benzoessäure und deren Derivate, Benzothiadiazinone, 2-Aroyl-1,3-cyclohexandione, Hetaryl-Aryl-Ketone, Benzylisoxazolidinone, Meta-CF₃-phenyl-derivate,
10 Carbamate, Chinolinsäure und deren Derivate, Chloracetanilide, Cyclohexan-1,3-dion-derivate, Diazine, Dichlorpropionsäure und deren Derivate, Dihydrobenzofurane, Dihydrofuran-3-one, Dinitroaniline, Dinitrophenole, Diphenylether, Dipyridyle, Halogencarbonsäuren und deren Derivate, Harnstoffe, 3-Phenyluracile, Imidazole, Imidazolinone, N-Phenyl-3,4,5,6-tetrahydrophthalimide, Oxadiazole, Oxirane, Phenole, Aryloxy- oder Heteroaryloxyphenoxypropionsäureester, Phenylelessigsäure und deren Derivate, Phenylpropionsäure und deren Derivate, Pyrazole, Phenylpyrazole, Pyridazine, Pyridincarbonsäure und deren Derivate, Pyrimidylether, Sulfonamide, Sulfonylharnstoffe, Triazine, Triazinone, Triazolinone,
20 Triazolcarboxamide, Uracile in Betracht.

Außerdem kann es von Nutzen sein, die erfindungsgemäßen Mittel allein oder in Kombination mit anderen herbiziden auch noch mit weiteren Pflanzenschutzmitteln gemischt, gemeinsam auszubringen,
25 beispielsweise mit Mitteln zur Bekämpfung von Schädlingen oder phytopathogenen Pilzen bzw. Bakterien oder mit wachstumsregulierenden Mitteln. Von Interesse sind ferner Mischungen mit Mineralsalzlösungen, welche zur Behebung von Ernährungs- und Spurenelementmängeln eingesetzt werden. Es können auch nichtphytotoxische Öle und Ölkonzentrate zugesetzt werden.
30

Die erfindungsgemäßen Mittel können weiterhin die verschiedenen Entwicklungsstadien einer Pflanze beeinflussen und deshalb als Wachstumsregulatoren eingesetzt werden. Die Wirkungsvielfalt der
35 Pflanzenwachstumsregulatoren ist vor allem abhängig

- a) von der Pflanzenart und -sorte,
- b) von dem Zeitpunkt der Applikation, bezogen auf das Entwicklungsstadium der Pflanze, und von der Jahreszeit,
- 40 c) von dem Applikationsort und -verfahren (z.B. Samenbeize, Bodenbehandlung, Blattapplikation oder Stamminjektion bei Bäumen),
- d) von klimatischen Faktoren (z.B. Temperatur, Niederschlagsmenge, außerdem auch Tageslänge und Lichtintensität),
- 45 e) von der Bodenbeschaffenheit (einschließlich Düngung),
- f) von der Formulierung bzw. Anwendungsform des Wirkstoffs und

20

g) von den angewendeten Konzentrationen der aktiven Substanz.

Aus der Reihe der verschiedenartigen Anwendungsmöglichkeiten der erfindungsgemäßen Pflanzenwachstumsregulatoren im Pflanzenanbau, in der Landwirtschaft und im Gartenbau, werden einige nachstehend erwähnt:

- A. Mit den erfindungsgemäß verwendbaren Mitteln läßt sich das vegetative Wachstum der Pflanzen stark hemmen, was sich insbesondere in einer Reduzierung des Längenwachstums äußert. Die behandelten Pflanzen weisen demgemäß einen gedrungenen Wuchs aus; außerdem ist eine dunklere Blattfärbung zu beobachten.
- Als vorteilhaft für die Praxis erweist sich eine verminderte Intensität des Wachstums von Gräsern an Straßenrändern, Hecken, Kanalböschungen und auf Rasenflächen wie Park-Sport- und Obstanlagen, Zierrasen und Flugplätzen, so daß der arbeits- und kostenaufwendige Rasenschnitt reduziert werden kann.
- Von wirtschaftlichem Interesse ist auch die Erhöhung der Standfestigkeit von lageranfälligen Kulturen wie Getreide, Mais, Sonnenblumen und Soja. Die dabei verursachte Halmverkürzung und Halmverstärkung verringern oder beseitigen die Gefahr des "Lagerns" (des Umknickens) von Pflanzen unter ungünstigen Witterungsbedingungen vor der Ernte.
- Wichtig ist auch die Anwendung von Wachstumsregulatoren zur Hemmung des Längenwachstums und zur zeitlichen Veränderung des Reifeverlaufs bei Baumwolle. Damit wird ein vollständig mechanisiertes Beernten dieser wichtigen Kulturpflanze ermöglicht.
- Bei Obst- und anderen Bäumen lassen sich mit den Wachstumsregulatoren Schnittkosten einsparen. Außerdem kann die Alteranz von Obstbäumen durch Wachstumsregulatoren gebrochen werden.
- Durch Anwendung von Wachstumsregulatoren kann auch die seitliche Verzweigung der Pflanzen vermehrt oder gehemmt werden. Daran besteht Interesse, wenn z. B. bei Tabakpflanzen die Ausbildung von Seitentrieben (Geiztrieben) zugunsten des Blattwachstums gehemmt werden soll.
- Mit Wachstumsregulatoren läßt sich beispielsweise bei Winter- raps auch die Frostresistenz erheblich erhöhen. Dabei wird einerseits das Längenwachstum und die Entwicklung einer zu

- 5 üppigen (und dadurch besonders frostanfälligen) Blatt- bzw. Pflanzenmasse gehemmt. Andererseits werden die jungen Raps-
pflanzen nach der Aussaat und vor dem Einsetzen der Winter-
fröste trotz günstiger Wachstumsbedingungen im vegetativen
10 Entwicklungsstadium zurückgehalten. Dadurch wird auch die Frostgefährdung solcher Pflanzen beseitigt, die zum vorzeiti-
gen Abbau der Blühhemmung und zum Übergang in die generative Phase neigen. Auch bei anderen Kulturen, z.B. Wintergetreide
ist es vorteilhaft, wenn die Bestände durch Behandlung mit
15 erfindungsgemäßen Verbindungen im Herbst zwar gut bestockt werden, aber nicht zu üppig in den Winter hineingehen. Da-
durch kann der erhöhten Frostempfindlichkeit und - wegen der relativ geringen Blatt- bzw. Pflanzenmasse - dem Befall mit
verschiedenen Krankheiten (z.B. Pilzkrankheit) vorgebeugt
werden. Die Hemmung des vegetativen Wachstums ermöglicht
außerdem bei vielen Kulturpflanzen eine dichtere Bepflanzung
des Bodens, so daß ein Mehrertrag bezogen auf die Bodenfläche
erzielt werden kann.
- 20 B. Mit den Wachstumsregulatoren lassen sich Mehrerträge sowohl an Pflanzenteilen als auch an Pflanzeninhaltsstoffen erzie-
len. So ist es beispielsweise möglich, das Wachstum größerer
Mengen an Knospen, Blüten, Blättern, Früchten, Samenkörnern,
Wurzeln und Knollen zu induzieren, den Gehalt an Zucker in
25 Zuckerrüben, Zuckerrohr sowie Zitrusfrüchten zu erhöhen, den
Proteingehalt in Getreide oder Soja zu steigern oder Gummi-
bäume zum vermehrten Latexfluß zu stimulieren.
- 30 Dabei können die erfindungsgemäßen Mittel Ertragssteigerungen durch Eingriffe in den pflanzlichen Stoffwechsel bzw. durch
Förderung oder Hemmung des vegetativen und/oder des generati-
ven Wachstums verursachen.
- 35 C. Mit Pflanzenwachstumsregulatoren lassen sich schließlich sowohl eine Verkürzung bzw. Verlängerung der Entwicklungssta-
dien als auch eine Beschleunigung bzw. Verzögerung der Reife
der geernteten Pflanzenteile vor oder nach der Ernte errei-
chen.
- 40 Von wirtschaftlichem Interesse ist beispielsweise die Ernteerleichterung, die durch das zeitlich konzentrierte
Abfallen oder Vermindern der Haftfestigkeit am Baum bei
Zitrusfrüchten, Oliven oder bei anderen Arten und Sorten von
Kern-, Stein- und Schalenobst ermöglicht wird. Derselbe
45 Mechanismus, das heißt die Förderung der Ausbildung von
Trenngewebe zwischen Frucht- bzw. Blatt- und Sproßteil der

Pflanze ist auch für ein gut kontrollierbares Entblättern von Nutzpflanzen wie beispielsweise Baumwolle wesentlich.

D. Mit Wachstumsregulatoren kann weiterhin der Wasserverbrauch von Pflanzen reduziert werden. Dies ist besonders wichtig für landwirtschaftliche Nutzflächen, die unter einem hohen Kostenaufwand künstlich bewässert werden müssen, z.B. in ariden oder semiariden Gebieten. Durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Substanzen läßt sich die Intensität der Bewässerung reduzieren und damit eine kostengünstigere Bewirtschaftung durchführen. Unter dem Einfluß von Wachstumsregulatoren kommt es zu einer besseren Ausnutzung des vorhandenen Wassers, weil u.a.

- 15 - die Öffnungsweite der Stomata reduziert wird
- eine dickere Epidermis und Cuticula ausgebildet werden,
- Die Durchwurzelung des Bodens verbessert wird und
- Das Mikroklima im Pflanzenbestand durch einen kompakteren Wuchs günstig beeinflußt wird.

20

Besonders gut eignen sich die Mittel zur Halmverkürzung von Kulturpflanzen wie Gerste, Raps und Weizen.

Die erfindungsgemäß hergestellten Wachstumsregulatoren können den Kulturpflanzen sowohl vom Samen her (als Saatgutbeizmittel) als auch über den Boden, d.h. durch die Wurzel sowie - besonders bevorzugt - durch Spritzung über das Blatt, zugeführt werden. Die Herstellung der Mittel erfolgt dabei analog zu der von Herbiziden (s.o.).

30

Die Aufwandmenge an wachstumsregulatorischem Wirkstoff ist infolge der hohen Pflanzenverträglichkeit nicht kritisch. Die optimale Aufwandmenge variiert je nach Bekämpfungsziel, Jahreszeit, Zielpflanzen und Wachstumsstadien.

35

Beispiele

Herstellungsbeispiele

40 Analytik

DSC:	Gerät Mettler TA4000, Aufheizrate 10°C/min
Quasi-elastische Lichtstreuung:	Gerät BI 90 der Fa. Brookhaven
Fraunhofer-Beugung:	Gerät Particle Sizer 2600, Fa. Malvern
45 Röntgenweitwinkelstreuung:	Gerät Siemens D 5000

Herstellbeispiel 1

Herstellung eines Trockenpulvers am Beispiel von Chlorpyrifos
(Wirkstoffgehalt: ca. 15 Gew.-%)

5

a) Herstellung des Mikronisats

24 g Chlorpyrifos (Reinheit: 96,5 Gew.-%) wurden in eine Lösung
von 4,8 g Ascorbylpalmitat in 146 g Aceton bei 25 °C eingerührt,
10 wobei eine klare Lösung entstand. Diese Lösung wurde bei 163 °C
mit 113 g Aceton in der Mischkammer (6) gemischt.

Die Ausfällung des Chlorpyrifos in kolloid-disperser Form
erfolgte so, daß man die molekular-disperse Lösung nach einer
15 Verweildauer von 3,2 Sekunden der Mischkammer (7) zuführte. Dort
erfolgte bei 34 °C die Vermischung mit 3200 g einer mittels 1 N
NaOH auf pH 9,2 eingestellten wäßrigen Lösung von 13,6 g Gelatine
B 100 Bloom, 58,4 g Gelita Sol[®] P und 48 g Lactose in vollent-
salztem Wasser. Der gesamte Prozeß erfolgt unter Druckbegrenzung
20 auf 30 bar mittels Ventil (10), um eine Verdampfung des Lösungs-
mittels zu verhindern. Im Auffanggefäß (11) wurde eine kolloid-
disperse Chlorpyrifos-Dispersion mit weiß-trübem Farbton erhal-
ten.

25 Durch quasi-elastische Lichtstreuung wurde die mittlere Teilchen-
größe zu 247 nm bei einer Verteilungsbreite von ± 37 % bestimmt.
Mittels Fraunhofer-Beugung wurde der Mittelwert der Volumenver-
teilung zu $D(4,3) = 0,62 \mu\text{m}$ bei einem Feinanteil der Verteilung
von 99,8 % $< 1,22 \mu\text{m}$ bestimmt.

30

b) Trocknung der Dispersion aus (a) zu einem nanopartikulären
Trockenpulver

Sprühtrocknung des Produkts aus Herstellbeispiel 1 a) führte zu
35 einem freifließenden nanopartikulären Trockenpulver. Der Wirk-
stoffgehalt im Pulver wurde chromatographisch zu 15,42 Gew.-%
Chlorpyrifos (theoret. Wert: 15,56 Gew.-%) bestimmt. Das Trocken-
pulver löste sich in Trinkwasser unter Bildung einer weiß-trüben
Dispersion (Hydrosol).

40

Durch quasi-elastische Lichtstreuung wurde die mittlere Teilchen-
größe sofort nach dem Redispergieren zu 333 nm bei einer Vertei-
lungsbreite von ± 38 % bestimmt. Mittels Fraunhofer-Beugung wurde
der Mittelwert der Volumenverteilung bestimmt zu $D(4,3) = 0,87 \mu\text{m}$
45 bei einem Feinanteil der Verteilung von 87,8 % $< 1,22 \mu\text{m}$. Inner-
halb von 4-6 Stunden wurde keine merkliche Zunahme der Partikel-
größe beobachtet (vgl. Tabelle 1). Die innerhalb der ersten

Stunde nach dem Redispergieren abnehmende Teilchengröße spiegelt den Zerfall und das vollständige Redispergieren in Form von Nanopartikeln der bei der Sprühtrocknung gebildeten Teilchenanlagerungen wieder.

5

Tabelle 1: Partikelgrößen (Fraunhofer-Beugung) eines Chlorpyrifos-Hydrosols mit 0,2 % Wirkstoffgehalt, hergestellt durch manuelles Einrühren des Chlorpyrifos-Trockenpulvers aus b) in Trinkwasser bei Raumtemperatur am gleichen Tag, an dem die Sprühtrocknung durchgeführt wurde.

	Zeitpunkt nach Redispergieren	D(4,3) [μm]	Feinanteil < 1,22 μm
	Sofort	0,87	87,8
15	1 h	0,63	99,2
	2 h	0,63	98,7
	3 h	0,65	97,1
	4 h	0,64	97,5
	6 h	0,74	86,9
20	2 d	6,27	9,1

c) Lagerverhalten

Das gemäß Herstellbeispiel 1 b) erhaltene Trockenpulver wurde 3 1/2 Monate bei Raumtemperatur und normaler Raumfeuchte aufbewahrt. Danach wurden die Partikelgrößen des Hydrosols erneut bestimmt. Im Vergleich zur frischen Trockenpulver-Probe waren die Teilchengrößen geringfügig erhöht.

Durch quasi-elastische Lichtstreuung wurde die mittlere Teilchengröße sofort nach dem Redispergieren zu 385 nm bei einer Verteilungsbreite von ± 42 % bestimmt. Mittels Fraunhofer-Beugung wurde der Mittelwert der Volumenverteilung bestimmt zu $D(4,3) = 0,88 \mu\text{m}$ bei einem Feinanteil der Verteilung von $75,5 \% < 1,22 \mu\text{m}$. Innerhalb von 4-6 Stunden wurde keine merkliche Zunahme der Partikelgröße beobachtet (vgl. Tabelle 2).

Tabelle 2: Partikelgrößen (Fraunhofer-Beugung) eines Chlorpyrifos-Hydrosols mit 0,2 Gew.-% Wirkstoffgehalt, hergestellt durch manuelles Einrühren des Chlorpyrifos-Trockenpulvers aus b) in Trinkwasser bei Raumtemperatur, 3 1/2 Monate nachdem die Sprühtrocknung durchgeführt worden war.

25

	Zeitpunkt nach Redispergieren	D(4,3) [μm]	Feinanteil < 1,22 μm
	Sofort	0,88	75,5
	1 h	0,74	86,8
5	2 h	0,74	87,0
	3 h	0,74	87,1
	4 h	0,74	87,1
	1 d	3,33	15,8

10 d) Differential Scanning Calorimetry (vgl. Fig. 2 bis Fig. 9)

Für die niedermolekularen Komponenten Chlorpyrifos, Ascorbylpalmitat und Lactose wurden scharfe Schmelzpeaks gemessen (Figuren 2 bis 4). Das Maximum des Schmelzpeaks des Wirkstoffes Chlorpyrifos wurde zu 45 °C bestimmt, was erwartungsgemäß geringfügig über dem
 15 Literaturwert von 42,0 bis 43,5 °C lag (Effekt der endlichen Aufheizzeit). Für die beiden Gelatinen Gelita Sol® P und B 100 Bloom erhielt man breite, wenig strukturierte Banden (Figuren 5 und 6).

In Figur 7 und 8 sind die DSC-Kurven des Trockenpulvers gemäß
 20 Herstellbeispiel 1 b) nach 3 1/2 monatiger Lagerung (Figur 7) und die einer Formulierung identischer Zusammensetzung, die aber durch Vermahlen der kristallinen Ausgangskomponenten hergestellt wurde (Figur 8), gegenübergestellt. In der Vermahlung erkennt man 4 Peaks, die den Schmelzpeaks der kristallinen Komponenten Chlorpyrifos, Ascorbylpalmitat und Lactose zuzuordnen sind (vgl.
 25 Figuren 2 bis 4). Diese Peaks sind auf den breiten Untergrund der Gelatinesignale "aufgesetzt". Im Gegensatz dazu wird in der Messung des gemäß Beispiel 1 hergestellten Trockenpulvers (Figur 7) nur ein breiter Anstieg und Abfall beobachtet. Insbesondere fehlt
 30 der Schmelzpeak des kristallinen Wirkstoffes Chlorpyrifos, was darauf hinweist, daß der Wirkstoff im nanopartikulären Trockenpulver überwiegenden amorph vorliegt.

35 e) Röntgenweitwinkelstreuung

In Figur 10 sind die Streukurven von Wirkstoff (oben) und Trockenpulver gemäß Herstellbeispiel 1 b) (Mitte) enthalten. Die Chlorpyrifos-Ausgangsware ist, wie das durch eine Reihe scharfer Interferenzen ausgezeichnete Interferenzdiagramm belegt, kristal-
 40 lin. Im Gegensatz dazu weist die Streukurve des Trockenpulvers nur diffuse, breite Interferenzmaxima auf, wie sie für amorphes Material typisch sind. Der Wirkstoff liegt im nach 1 b) hergestellten Trockenpulver demnach röntgenamorph vor. Dies gilt auch für die sonst kristallinen Hilfsstoffe Lactose und Ascorbylpalmitat.
 45

26

Herstellbeispiel 2

Herstellung eines Trockenpulvers am Beispiel von Chlorpyrifos
(Wirkstoffgehalt: ca. 25 Gew.-%)

5

a) Herstellung des Mikronisats

48 g Chlorpyrifos (Reinheit: 96,5 %) wurden in eine Lösung von
9,6 g Ascorbylpalmitat in 144 g Aceton bei 25 °C eingerührt, wobei
10 eine klare Lösung entstand.

Diese Lösung wurde bei 156 °C mit 79 g Aceton in der Mischkammer
(6) gemischt. Die Ausfällung des Chlorpyrifos in kolloiddisperser
Form erfolgte so, daß man die molekulardisperse Lösung nach einer
15 Verweildauer von 3,4 Sekunden der Mischkammer (7) zuführte. Dort
erfolgte bei 32 °C die Vermischung mit 3320 g einer mittels 1 N
NaOH auf pH 9,2 eingestellten wäßrigen Lösung von 14,1 g Gelatine
B 100 Bloom, 60,5 g Gelita Sol[®] P und 50 g Lactose in vollent-
salztem Wasser. Der gesamte Prozeß erfolgt unter Druckbegrenzung
20 auf 30 bar mittels Ventil (10), um eine Verdampfung des Lösungs-
mittels zu verhindern. Im Auffanggefäß (11) wurde eine kolloid-
disperse Chlorpyrifos-Dispersion mit weiß-trübem Farbton erhal-
ten.

25 Durch quasi-elastische Lichtstreuung wurde die mittlere Teilchen-
größe zu 252 nm bei einer Verteilungsbreite von ± 27 % bestimmt.
Mittels Fraunhofer-Beugung wurde der Mittelwert der Volumenver-
teilung zu $D(4,3) = 0,62 \mu\text{m}$ bei einem Feinanteil der Verteilung
von $99,8 \% < 1,22 \mu\text{m}$ bestimmt.

30

b) Trocknung der Dispersion aus (a) zu einem nanopartikulären
Trockenpulver

Sprühtrocknung des Produkts aus Herstellbeispiel a) führte zu
35 einem freifließenden nanopartikulären Trockenpulver. Der Wirk-
stoffgehalt im Pulver wurde chromatographisch zu 24,67 Gew.-%
Chlorpyrifos (theoret. Wert: 25,46 Gew.-%) bestimmt. Das Trocken-
pulver löste sich in Trinkwasser unter Bildung einer weiß-trüben
Dispersion (Hydrosol).

40

Durch quasi-elastische Lichtstreuung wurde die mittlere Teilchen-
größe sofort nach dem Redispergieren zu 349 nm bei einer Vertei-
lungsbreite von ± 55 % bestimmt. Mittels Fraunhofer-Beugung wurde
der Mittelwert der Volumenverteilung bestimmt zu $D(4,3) = 0,66 \mu\text{m}$
45 bei einem Feinanteil der Verteilung von $96,4 \% < 1,22 \mu\text{m}$. Inner-

27

halb von 4-6 Stunden wurde keine merkliche Zunahme der Partikelgröße beobachtet (vgl. Tabelle 3).

Tabelle 3: Partikelgrößen (Fraunhofer-Beugung) eines Chlorpyrifos-Hydrosols mit 0,2 % Wirkstoffgehalt, hergestellt durch manuelles Einrühren des Chlorpyrifos-Trockenpulvers aus b) in Trinkwasser bei Raumtemperatur am gleichen Tag, an dem die Sprühtrocknung durchgeführt wurde.

10	Zeitpunkt nach Redispergieren Sofort	D(4,3) [µm] 0,66	Feinanteil < 1,22 µm 96,4
	1 h	0,65	96,6
	2 h	0,63	98,4
15	3 h	0,65	96,5
	4 h	0,65	96,7
	6 h	0,73	87,4
	2 d	5,89	28,2

c) Lagerverhalten

20

Das gemäß Herstellbeispiel 2 b) erhaltene Trockenpulver wurde 3 1/2 Monate bei Raumtemperatur und normaler Raumfeuchte aufbewahrt. Danach wurde die Partikelgrößen des Hydrosols erneut bestimmt. Im Vergleich zur frischen Trockenpulver-Probe waren die

25

Teilchengrößen geringfügig erhöht.

Durch quasi-elastische Lichtstreuung wurde die mittlere Teilchengröße sofort nach dem Redispergieren zu 345 nm bei einer Verteilungsbreite von ± 43 % bestimmt. Mittels Fraunhofer-Beugung wurde

30

der Mittelwert der Volumenverteilung bestimmt zu $D(4,3) = 0,89$ µm bei einem Feinanteil der Verteilung von 72,9 % < 1,22 µm. Innerhalb von 4-6 Stunden wurde keine merkliche Zunahme der Partikelgröße beobachtet (vgl. Tabelle 4).

35

40

45

	Zeitpunkt nach Redispergieren	D(4,3) [μm]	Feinanteil < 1,22 μm
	Sofort	0,89	72,9
	1 h	0,75	86,3
5	2 h	0,74	87,0
	3 h	0,75	86,4
	4 h	0,75	86,2
	1 d	4,80	13,2

d) Differential Scanning Calorimetry

10

Figur 9 zeigt die DSC-Kurve des Trockenpulvers aus Herstellbeispiel 2. Der fehlende Schmelzpeak des Chlorpyrifos weist auf den auch nach Lagerung überwiegend amorphen Wirkstoff in den Partikeln hin.

15

e) Röntgenweitwinkelstreuung

In Figur 10 sind die Streukurven von Wirkstoff (oben) und Trockenpulver gemäß Herstellbeispiel 2 b) (unten) enthalten. Auch hier weist die Streukurve des Trockenpulvers nur diffuse, breite Interferenzmaxima auf, wie sie für amorphes Material typisch sind. Der Wirkstoff liegt in dem nach 2 b) hergestellten Trockenpulver demnach röntgenamorph vor.

25 Anwendungsbeispiele

Die herbizide Wirkung der erfindungsgemäßen Mittel ließ sich durch Gewächshausversuche zeigen:

30 Als Kulturgefäße dienten Plastiktöpfe mit lehmigem Sand mit etwa 3,0 % Humus als Substrat. Die Samen der Testpflanzen wurden nach Arten getrennt eingesät.

Bei herbiziden Mitteln können die Aufwandmengen an Wirkstoff je nach Bekämpfungsziel, Jahreszeit, Zielpflanzen und Wachstumsstadium in weiten Bereichen variieren.

Bei Vorauflaufbehandlung wurden die in Wasser suspendierten Mittel direkt nach Einsaat mittels fein verteilender Düsen aufgebracht. Die Gefäße wurden leicht beregnet, um Keimung und Wachstum zu fördern und anschließend mit durchsichtigen Plastikhauben abgedeckt, bis die Pflanzen angewachsen waren. Diese Abdeckung bewirkt ein gleichmäßiges Keimen der Testpflanzen, sofern dies nicht durch die Wirkstoffe beeinträchtigt wurde.

45

29

Zum Zweck der Nachauflaufbehandlung wurden die Testpflanzen je nach Wuchsform erst bis zu einer Wuchshöhe von 3 bis 15 cm angezogen und erst dann mit den in Wasser suspendierten Mitteln behandelt. Die Testpflanzen wurden dafür entweder direkt gesät und in den gleichen Gefäßen aufgezogen oder sie wurden erst als Keimpflanzen getrennt angezogen und einige Tage vor der Behandlung in die Versuchsgefäße verpflanzt. Zur Behandlung wurden die in Wasser suspendierten Mittel mittels fein verteilender Düsen auf die Blätter aufgesprüht.

10

Die Pflanzen wurden artenspezifisch bei Temperaturen von 10-25°C bzw. 20-35°C gehalten. Die Versuchsperiode erstreckte sich über 2 bis 4 Wochen. Während dieser Zeit wurden die Pflanzen gepflegt, und ihre Reaktion auf die einzelnen Behandlungen wurde ausgewertet.

15

Bewertet wurde nach einer Skala von 0 bis 100. Dabei bedeutet 100 kein Aufgang der Pflanzen bzw. völlige Zerstörung zumindest der oberirdischen Teile und 0 keine Schädigung oder normaler Wachstumsverlauf.

20

Die in den Gewächshausversuchen verwendeten Pflanzen setzten sich unter anderem aus folgenden Arten zusammen:

25	Lateinischer Name	Deutscher Name
	<i>Triticum aestivum</i> ^{a,b}	Weizen
	<i>Zea mays</i> ^{a,b}	Mais
	<i>Glycine max</i> ^a	Soja
	<i>Alopecurus myosuroides</i>	Ackerfuchsschwanz
	<i>Avena fatua</i>	Windhalm
30	<i>Bromus inermis</i>	Wehrlose Trespe
	<i>Digitaria sanguinalis</i>	Blut-Fingerhirse
	<i>Echinochloa crus-galli</i>	Hühnerhirse
	<i>Poa annua</i>	Einjähriges Rispengras
	<i>Setaria faberi</i>	Borstenhirse
35	<i>Brachiaria plantaginea</i>	
	<i>Ischaemum rugosum</i>	
	<i>Leptochloa dubia</i>	
	<i>Amaranthus retroflexus</i>	Zurückgekrümmter Fuchsschwanz
	<i>Chenopodium album</i>	Weißer Gänsefuß
	<i>Galium aparine</i>	Klebkraut
40	<i>Solanum nigrum</i>	Schwarzer Nachtschatten
	^a = Zielkulturpflanze ^b = als "Ausfallweizen" oder "Ausfallmais" auch eine zu bekämpfende Pflanzenart	

Mit den erfindungsgemäßen Mitteln lassen sich unerwünschte breitblättrige Pflanzen und Schadgräser im Nachauflaufverfahren bzw. im Voraufverfahren sehr gut bekämpfen.

45

Patentansprüche

1. Festes Pflanzenschutzmittel, bestehend im wesentlichen aus
5 a) einem oder mehreren überwiegend amorphen, an sich festen Pflanzenschutz-Wirkstoffen mit einer Wasserlöslichkeit von weniger als 500 mg/l bei 25 °C und
10 b) einer die Komponente (a) umgebenden Hüllschicht.
2. Mittel nach Anspruch 1, in denen die Pflanzenschutz-Wirkstoffe eine Wasserlöslichkeit von weniger als 100 mg/l bei 25°C aufweisen.
- 15 3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Hüllschicht (b) aus im wesentlichen Gelatine aufweist.
4. Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet,
20 daß es eine Hüllschicht (b) aus im wesentlichen einem Salz eines Phenolsulfonsäure-Harnstoff-Formaldehyd-Kondensats aufweist.
5. Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet,
25 daß es weiterhin einen Stabilisator enthält.
6. Verfahren zur Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwuchs, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Mittel gemäß den Ansprüchen 1 bis 4, welches als Pflanzenschutz-Wirkstoff einen herbiziden Pflanzenschutz-Wirkstoff enthält, auf die Kulturpflanze,
30 deren Lebensraum und/oder deren Saatgut einwirken läßt.
7. Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen und tierischen Schädlingen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Schadpilze oder die tierischen Schädlinge, deren Lebensraum oder die von
35 ihnen freizuhaltenden Pflanzen, Flächen, Materialien oder Räume mit einem Mittel gemäß den Ansprüchen 1 bis 4, welches als Pflanzenschutz-Wirkstoff einen fungiziden Pflanzenschutz-Wirkstoff oder einen gegen tierische Schädlinge wirksamen Pflanzenschutz-Wirkstoff enthält, behandelt.
40
8. Verfahren zur Regulierung des Pflanzenwachstums, dadurch gekennzeichnet, daß man die Pflanzen, ihren Lebensraum und/oder ihre Samen mit einer regulativ wirksamen Menge eines Mittels gemäß den Ansprüchen 1 bis 4, welches als Pflanzenschutz-Wirkstoff einen wachstumsregulierend wirkenden Pflanzen-
45 schutz-Wirkstoff enthält, behandelt.

31

9. Verfahren zur Herstellung des Mittels gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man eine flüssige Formulierung des Pflanzenschutz-Wirkstoffs mit einer flüssigen Formulierung eines Hüllmaterials mischt und den derart erhaltenen umhüllten Pflanzenschutz-Wirkstoff in an sich bekannter Weise weitgehend trocknet.
10. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man den Pflanzenschutz-Wirkstoff unmittelbar vor dem Mischen aus einem seiner Salze freisetzt.

15

20

25

30

35

40

45

Fig. 1

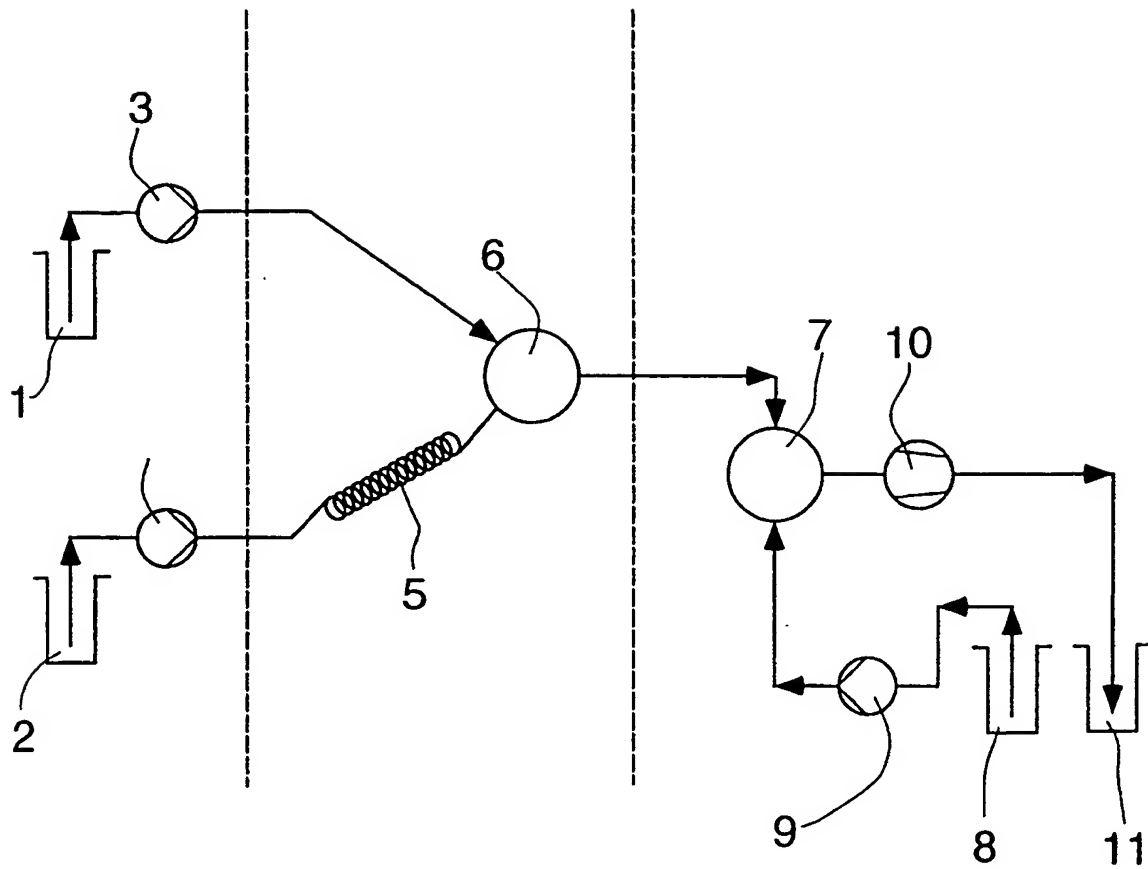


Fig. 2
Chlorpyrifos

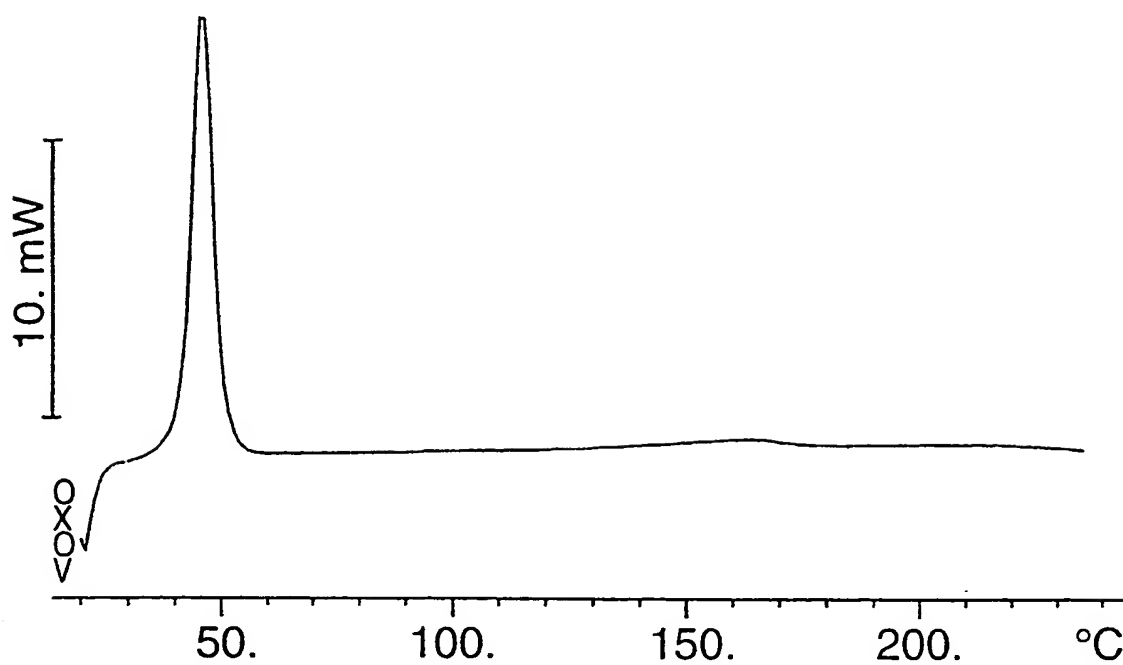
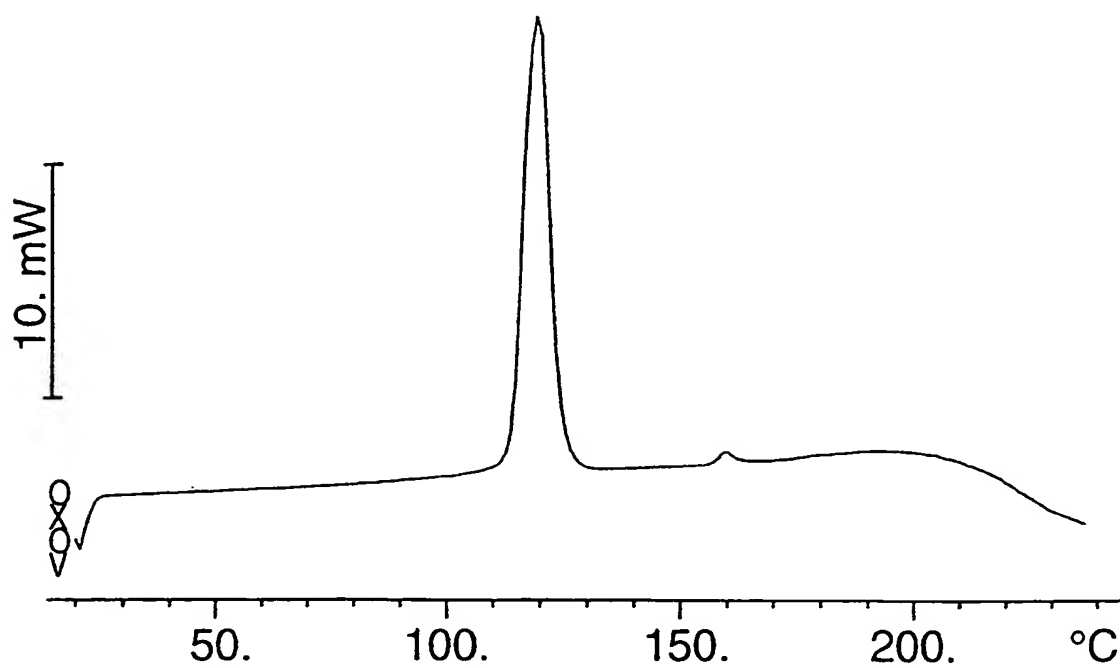


FIG.3

Ascorbylpalmitat



Lactose

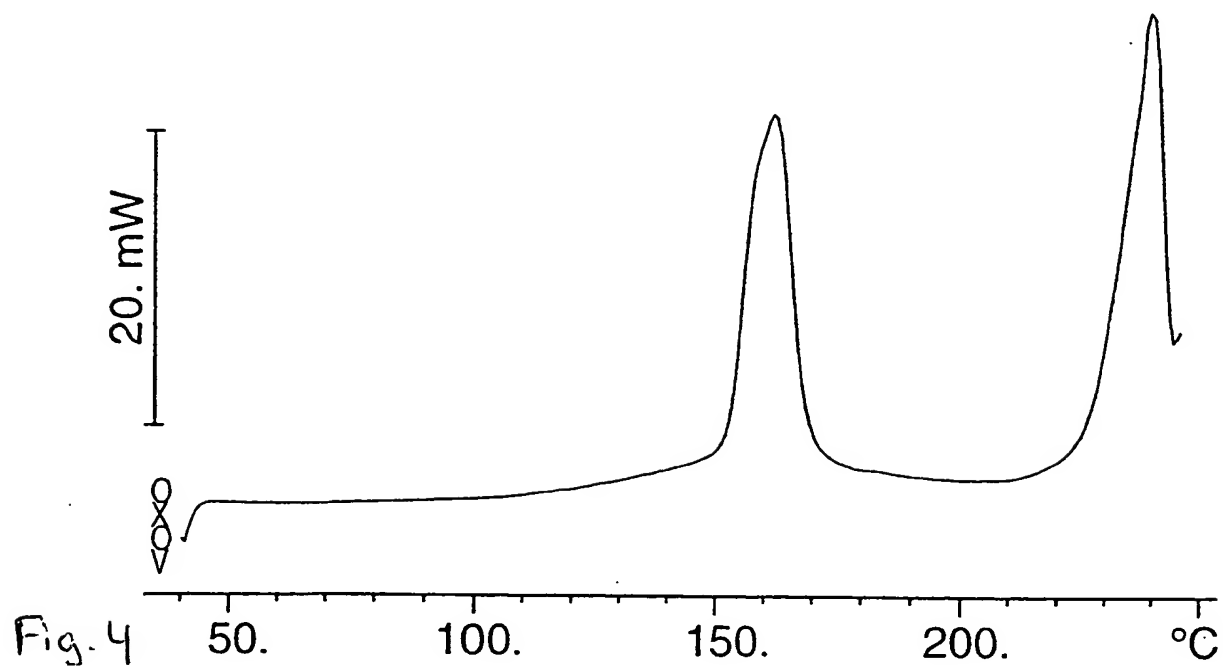
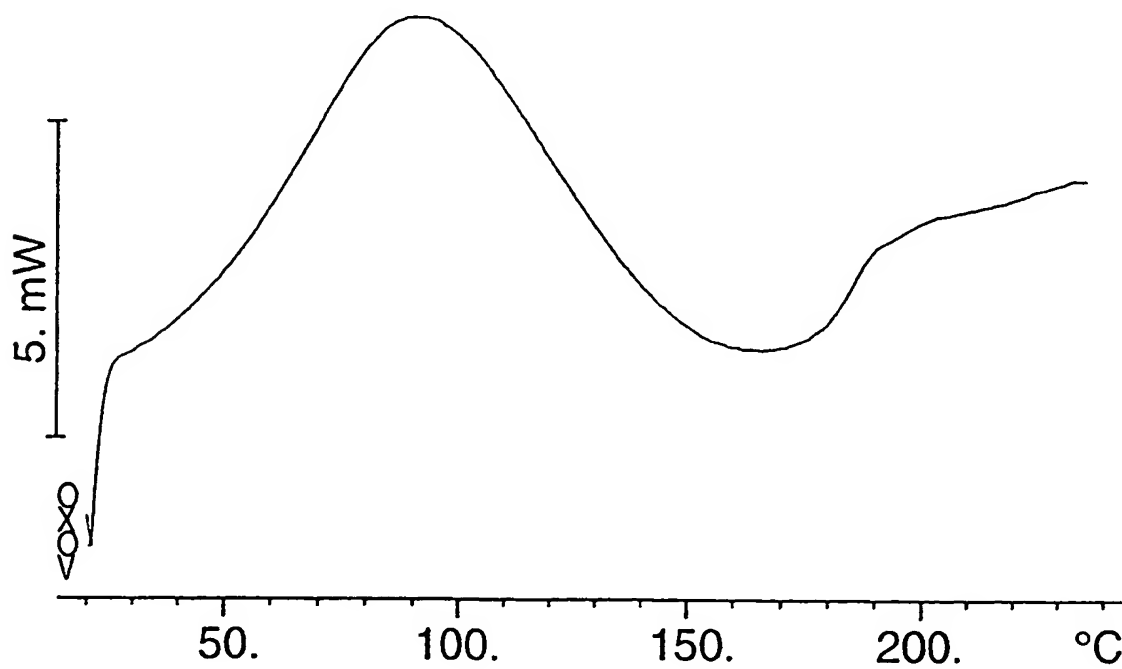


FIG.5

Gelita Sol P



Gelatine B 100 Bloom

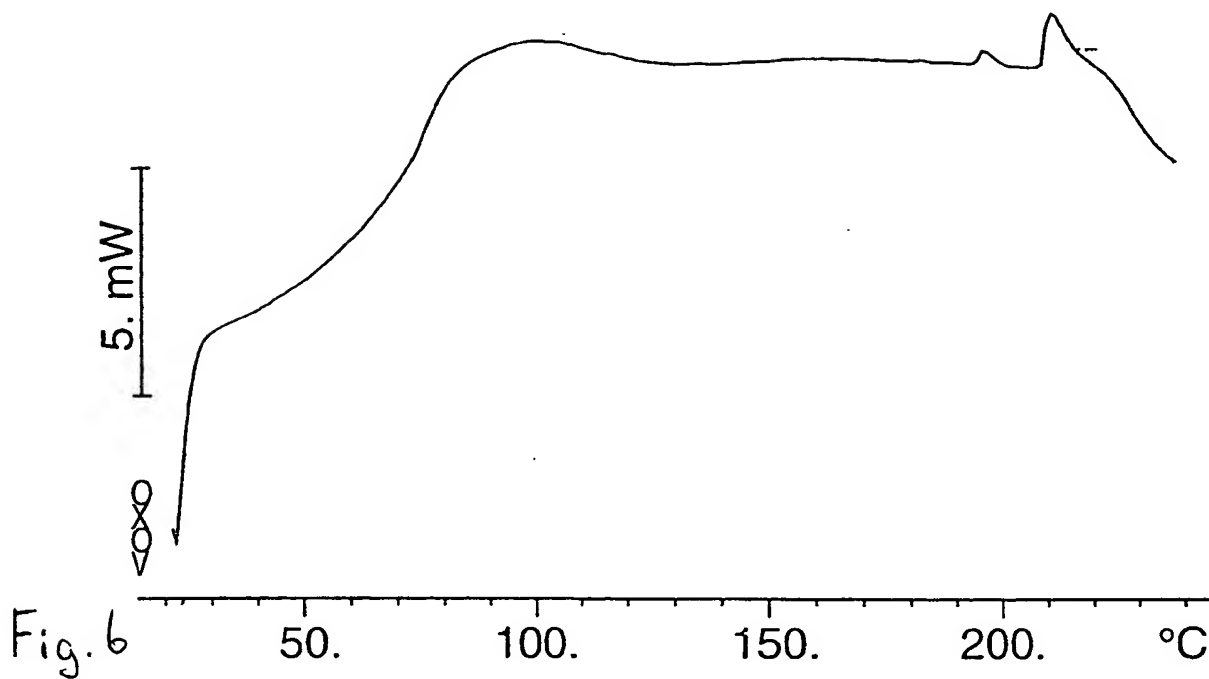


FIG. 7

RuD 55-95-05

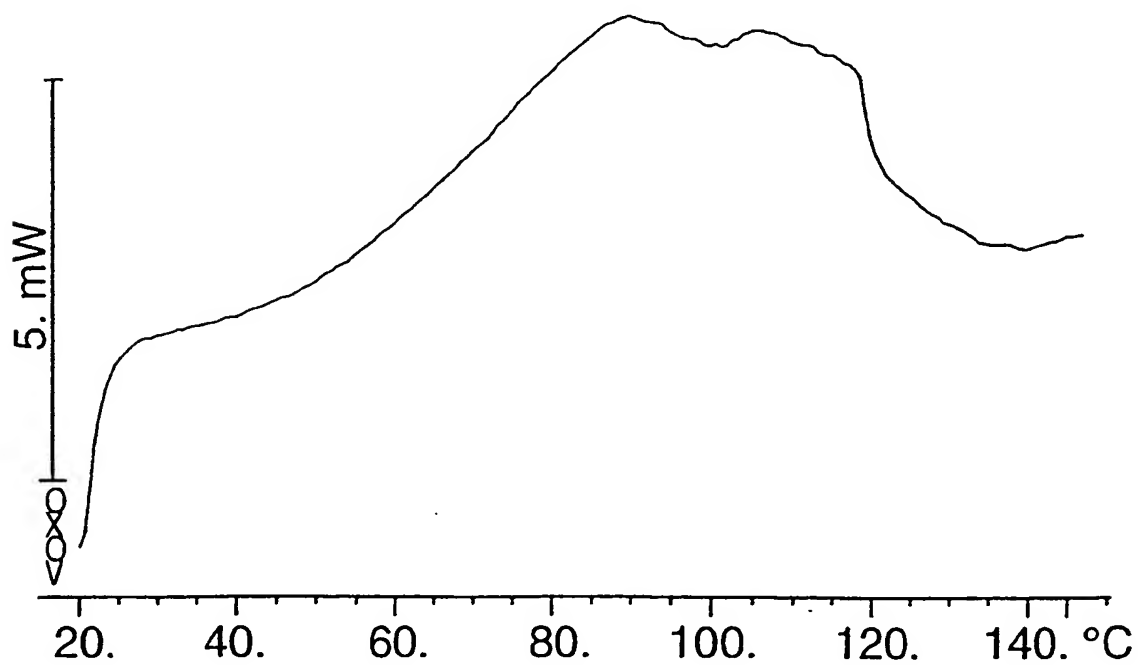


Fig. 8

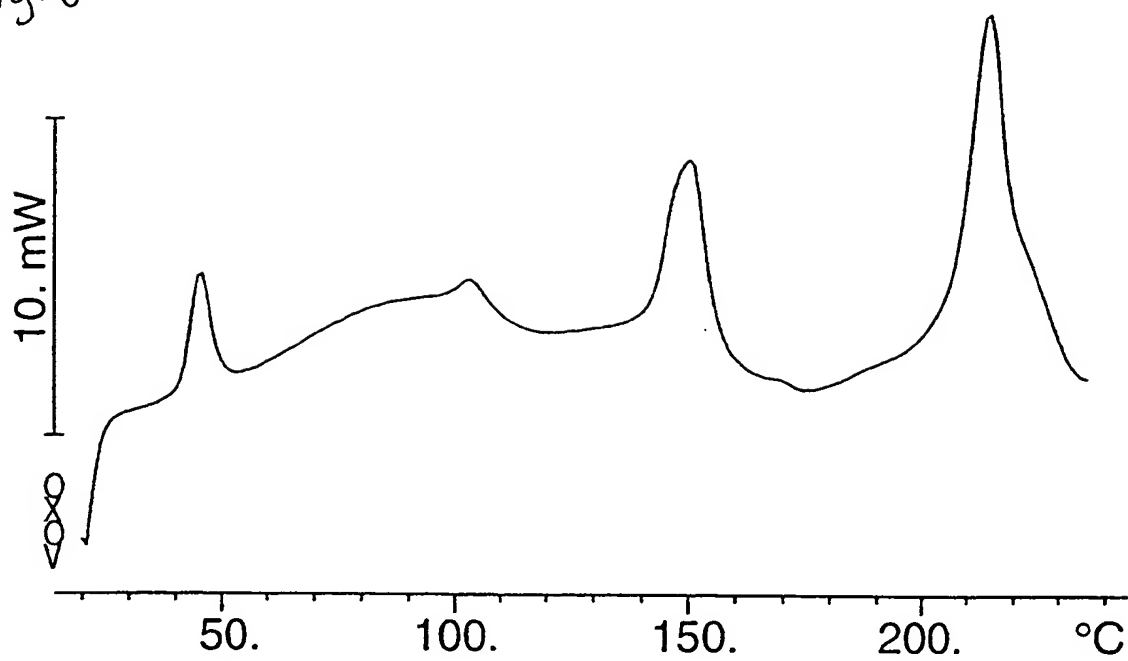


FIG.9

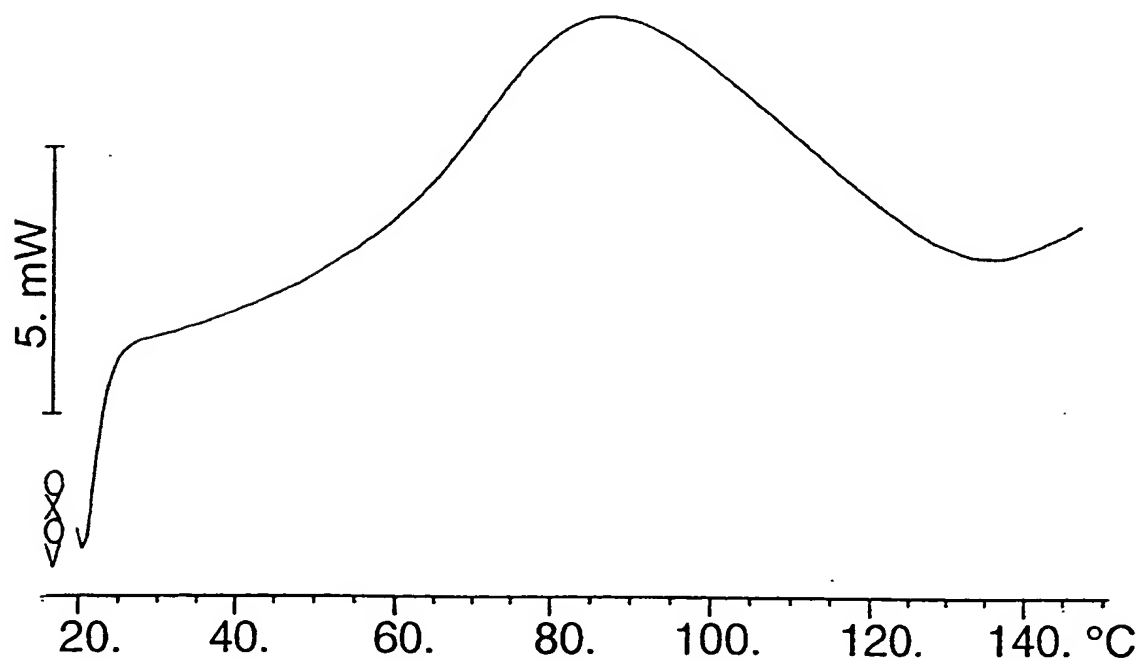
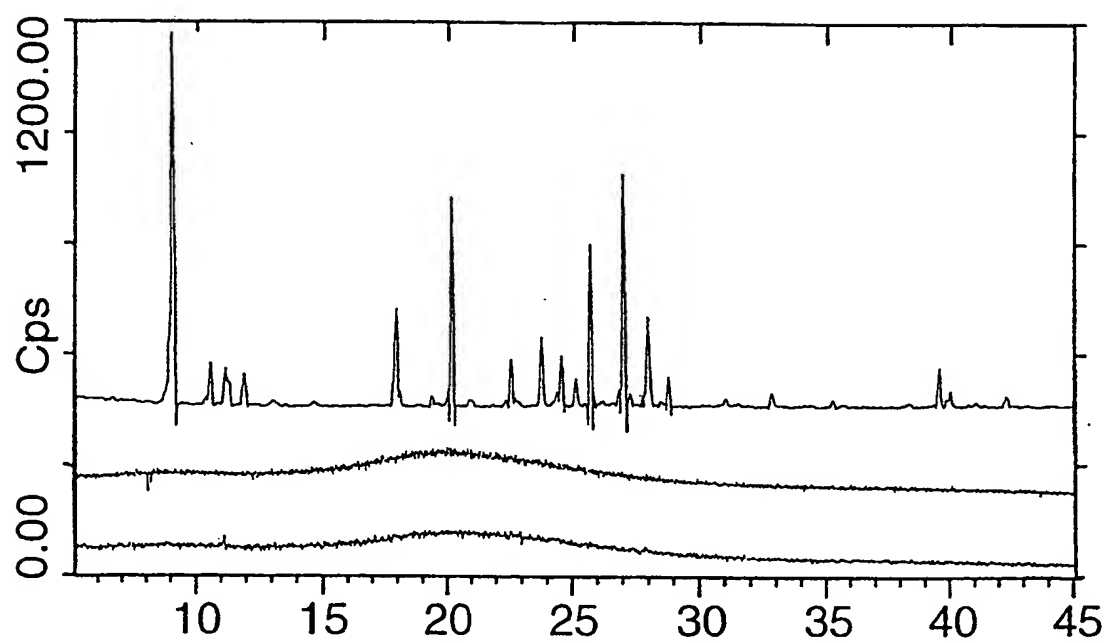


Fig. 10



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 97/05535

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 A01N25/14 A01N25/26

According to International Patent Classification(IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 28 05 106 A (HOECHST AG) 16 August 1979 the whole document ---	1, 2, 4, 6-10
X	WO 95 03356 A (MASSACHUSETTS INSTITUTE OF TECHNOLOGY) 2 February 1995 see page 13, line 20 - line 35 see page 21, line 1 - line 23 see page 25, line 5 - line 10 see claims 6, 9 ---	1-10
X	EP 0 498 332 A (HOECHST AG) 12 August 1992 the whole document --- -/--	1-3, 5-10

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "3" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 January 1998

Date of mailing of the international search report

12/02/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Fort, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 97/05535

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 86-011602 XP002053975 HOKKO CHEM IND CO LTD: " Granular agricultural chemical compsn. with reduced cutaneous toxicity - comprises O-ethyl-S,S-di:propyl-phosphoro-di: thioate coated with water soluble polymer" see abstract & JP 60 237 007 A</p>	1-3,5-10
A	<p>EP 0 065 193 A (BASF AG) 24 November 1982 cited in the application</p>	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 97/05535

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 2805106 A	16-08-79	AR 221079 A	30-12-80
		AT 367654 B	26-07-82
		BE 874006 A	07-08-79
		BR 7900708 A	04-09-79
		CA 1129263 A	10-08-82
		CH 642567 A	30-04-84
		DD 141462 A	07-05-80
		FR 2416053 A	31-08-79
		GB 2013610 A, B	15-08-79
		JP 54113420 A	05-09-79
		NL 7900958 A	09-08-79
		SU 1075948 A	23-02-84
		US 4244836 A	13-01-81
WO 9503356 A	02-02-95	US 5565215 A	15-10-96
		US 5543158 A	06-08-96
		US 5578325 A	26-11-96
		CA 2167920 A	02-02-95
		CA 2167921 A	02-02-95
		EP 0710261 A	08-05-96
		EP 0712421 A	22-05-96
		JP 9504308 T	28-04-97
		JP 9504042 T	22-04-97
		WO 9503357 A	02-02-95
EP 498332 A	12-08-92	DE 4127757 A	13-08-92
		AU 655795 B	12-01-95
		AU 1076492 A	13-08-92
		CA 2060745 A	07-08-92
		CN 1063794 A	26-08-92
		CS 9200330 A	16-09-92
		EG 19693 A	30-09-95
		HU 213529 B	28-07-97
		JP 4312501 A	04-11-92
		MX 9200495 A	01-01-93
		NZ 241518 A	27-09-94
		OA 9534 A	15-11-92
		PL 169873 B	30-09-96
		US 5602177 A	11-02-97
		US 5703010 A	30-12-97

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 97/05535

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0065193 A	24-11-82	DE 3119383 A	02-12-82
		AU 553623 B	24-07-86
		AU 8372582 A	18-11-82
		CA 1202809 A	08-04-86
		DK 216082 A,B,	16-11-82
		DK 334188 A,B,	17-06-88
		JP 1670100 C	12-06-92
		JP 3035347 B	27-05-91
		JP 57195161 A	30-11-82
		US 4522743 A	11-06-85

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/05535

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 A01N25/14 A01N25/26

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 A01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 28 05 106 A (HOECHST AG) 16. August 1979 * das ganze Dokument* ---	1, 2, 4, 6-10
X	WO 95 03356 A (MASSACHUSETTS INSTITUTE OF TECHNOLOGY) 2. Februar 1995 siehe Seite 13, Zeile 20 - Zeile 35 siehe Seite 21, Zeile 1 - Zeile 23 siehe Seite 25, Zeile 5 - Zeile 10 siehe Ansprüche 6, 9 ---	1-10
X	EP 0 498 332 A (HOECHST AG) 12. August 1992 * das ganze Dokument* ---	1-3, 5-10
	-/--	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

1

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

30. Januar 1998

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

12/02/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Fort, M

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 86-011602 XP002053975 HOKKO CHEM IND CO LTD: " Granular agricultural chemical compsn. with reduced cutaneous toxicity - comprises O-ethyl-S,S-di:propyl-phosphoro-di: thioate coated with water soluble polymer" siehe Zusammenfassung & JP 60 237 007 A ---	1-3,5-10
A	EP 0 065 193 A (BASF AG) 24.November 1982 in der Anmeldung erwähnt -----	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/05535

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 2805106 A	16-08-79	AR 221079 A	30-12-80
		AT 367654 B	26-07-82
		BE 874006 A	07-08-79
		BR 7900708 A	04-09-79
		CA 1129263 A	10-08-82
		CH 642567 A	30-04-84
		DD 141462 A	07-05-80
		FR 2416053 A	31-08-79
		GB 2013610 A, B	15-08-79
		JP 54113420 A	05-09-79
		NL 7900958 A	09-08-79
		SU 1075948 A	23-02-84
		US 4244836 A	13-01-81
WO 9503356 A	02-02-95	US 5565215 A	15-10-96
		US 5543158 A	06-08-96
		US 5578325 A	26-11-96
		CA 2167920 A	02-02-95
		CA 2167921 A	02-02-95
		EP 0710261 A	08-05-96
		EP 0712421 A	22-05-96
		JP 9504308 T	28-04-97
		JP 9504042 T	22-04-97
		WO 9503357 A	02-02-95
EP 498332 A	12-08-92	DE 4127757 A	13-08-92
		AU 655795 B	12-01-95
		AU 1076492 A	13-08-92
		CA 2060745 A	07-08-92
		CN 1063794 A	26-08-92
		CS 9200330 A	16-09-92
		EG 19693 A	30-09-95
		HU 213529 B	28-07-97
		JP 4312501 A	04-11-92
		MX 9200495 A	01-01-93
		NZ 241518 A	27-09-94
		OA 9534 A	15-11-92
		PL 169873 B	30-09-96
		US 5602177 A	11-02-97
		US 5703010 A	30-12-97

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/05535

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0065193 A	24-11-82	DE 3119383 A	02-12-82
		AU 553623 B	24-07-86
		AU 8372582 A	18-11-82
		CA 1202809 A	08-04-86
		DK 216082 A,B,	16-11-82
		DK 334188 A,B,	17-06-88
		JP 1670100 C	12-06-92
		JP 3035347 B	27-05-91
		JP 57195161 A	30-11-82
		US 4522743 A	11-06-85
